

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4240868号
(P4240868)

(45) 発行日 平成21年3月18日 (2009. 3. 18)

(24) 登録日 平成21年1月9日 (2009. 1. 9)

(51) Int.Cl.

G03F 7/038 (2006.01)

F I

G03F 7/038 G O I

請求項の数 7 (全 65 頁)

(21) 出願番号	特願2001-301492 (P2001-301492)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成13年9月28日 (2001. 9. 28)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2003-107704 (P2003-107704A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成15年4月9日 (2003. 4. 9)	(74) 代理人	100115107
審査請求日	平成17年11月29日 (2005. 11. 29)		弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100132986
			弁理士 矢澤 清純
		(72) 発明者	高橋 表
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
			士写真フイルム株式会社内
		(72) 発明者	安波 昭一郎
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
			士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子線またはX線用ネガ型レジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

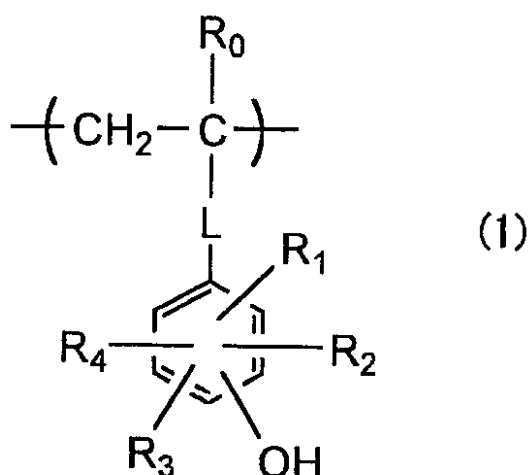
【請求項1】

(A) 電子線またはX線の照射により酸を発生する化合物

(B) 酸により架橋する架橋剤

(C) 一般式(1)で表される繰り返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂を含有することを特徴とする電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【化 1】



10

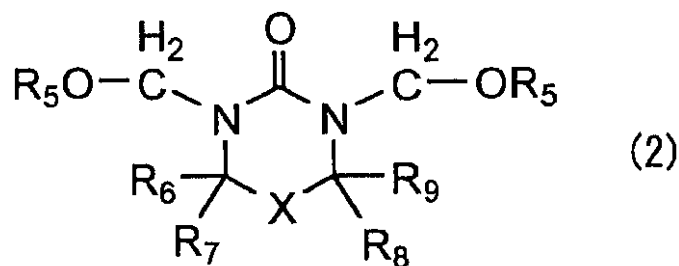
式（１）中、 R_0 は、水素原子あるいはメチル基を表す。 L は単結合又は二価の連結基を表す。 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アセトキシ基、水酸基、チオール基又は水素原子を表す。ただし、一般式（１）に示されている水酸基のオルト位が水素原子とはならない。

【請求項 2】

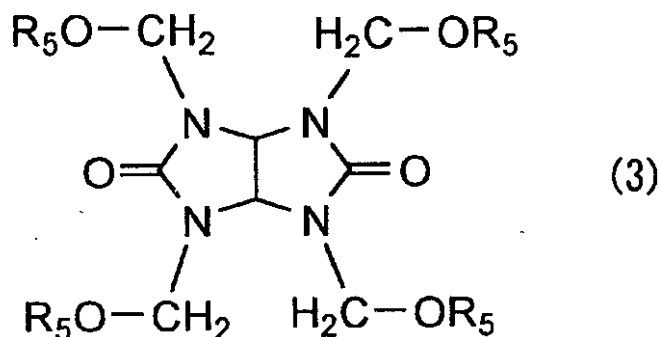
20

（Ｂ）酸により架橋する架橋剤が、一般式（２）～（４）で表される化合物、及びアルコキシメチル化メラミン化合物から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする請求項 1 に記載の電子線又は X 線用ネガ型レジスト組成物。

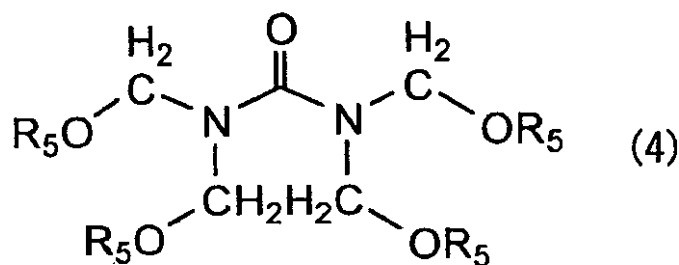
【化 2】



10



20



式(2)～(4)における R_5 は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。

30

式(2)における $\text{R}_6 \sim \text{R}_9$ は、各々独立に、水素原子、水酸基、アルキル基又はアルコキシ基を表す。 X は、単結合、メチレン基又は酸素原子を表す。

【請求項 3】

(B) 酸により架橋する架橋剤が、分子内にベンゼン環を1～6個有するフェノール誘導体であり、ヒドロキシメチル基および／又はアルコキシメチル基を分子内全体で2個以上有し、これらの基をいずれかのベンゼン環原子団に結合している化合物であることを特徴とする請求項1に記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【請求項 4】

更に(D) 塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

40

【請求項 5】

(A) 電子線またはX線の照射により酸を発生する化合物は、カチオン部がヨードニウム又はスルホニウムで構成され、アニオン部が $\text{R}^{\text{F}}\text{SO}_3^-$ (式中、上記 R^{F} は、炭素数1～10のフッ素置換されたアルキル基を表す)で示されるアニオンで構成されているスルホン酸塩であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【請求項 6】

(C) アルカリ可溶性樹脂が、一般式(1)で表される繰り返し単位と、スチレンからなる繰り返し単位とを有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の電子線又

50

はX線用ネガ型レジスト組成物。

【請求項7】

請求項1～6のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物によりレジスト膜を形成し、当該レジスト膜に電子線又はX線を照射し、現像することの特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるネガ型レジスト組成物に関するものである。さらに詳しくは、エキシマレーザー光を含む、X線、電子線等を使用して高精細化したパターン形成しうるネガ型レジスト組成物に関するものであり、特に電子線またはX線等の高エネルギー線を用いる半導体素子の微細加工に好適に用いることのできるネガ型レジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外光やエキシマレーザー光(XeCl₂、KrF、ArFなど)が検討されるまでになってきている。更に、電子線またはX線により更に微細なパターン形成が検討されるに至っている。

【0003】

電子線またはX線は次世代もしくは次々世代のパターン形成技術として位置付けられ、高感度、高解像かつ矩形なプロファイル形状を達成し得るネガ型レジストの開発が望まれている。

電子線リソグラフィーは、加速された電子線がレジスト材料を構成する原子と衝突散乱を起こす過程でエネルギーを放出し、レジスト材料を感光させるものである。高加速化した電子線を用いることで直進性が増大し、電子散乱の影響が少なくなり高解像で矩形な形状のパターン形成が可能となるが、一方では電子線の透過性が高くなり、感度が低下してしまう。この様に、電子線リソグラフィーにおいては、感度と解像性・レジスト形状がトレードオフの関係にあり、これを如何に両立し得るかが課題であった。また、X線リソグラフィーも同様の問題を有する。

【0004】

従来より、化学増幅型ネガレジストについては種々のアルカリ可溶性樹脂が提案されてきた。特開平8-152717号公報には部分アルキルエーテル化されたポリビニルフェノールが、特開平6-67431号公報、特開平10-10733号公報には、ビニルフェノールとスチレンの共重合体が、特許2505033号公報にはノボラック樹脂が、特開平7-311463号公報、特開平8-292559号公報には単分散ポリビニルフェノールがそれぞれ開示されているが、これらのアルカリ可溶性樹脂では、電子線またはX線照射下での感度と解像性、レジスト形状の特性を両立しうるものではなかった。

架橋剤については、従来よりメチロールメラミン、レゾール樹脂、エポキシ化されたノボラック樹脂、尿素樹脂等が用いられているが、これらの架橋剤は熱に対して不安定であり、レジスト液として時の保存安定性に問題があった。

特許3000740号、特開平9-166870号、及び特開平2-15270号で提案されているレジスト組成物も、電子線またはX線照射下での高感度、高解像性及び矩形なレジスト形状の要求特性を十分満足できるものではなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、電子線またはX線を使用するマイクロファブリケーション本来の

10

20

30

40

50

性能向上技術の課題を解決することであり、電子線またはX線の使用に対して感度と解像性・レジスト形状の特性を満足する電子線またはX線用化学増幅型ネガ型レジスト組成物を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の課題は以下によって達成された。

(1) (A) 電子線またはX線の照射により、酸を発生する化合物、

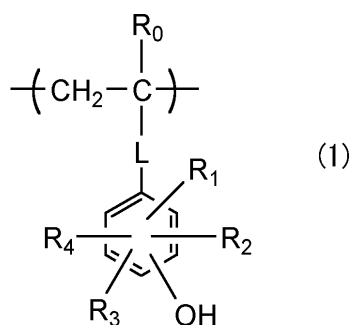
(B) 酸により架橋する架橋剤、

(C) 一般式(1)で表される繰り返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂を含有することを特徴とする電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

10

【0007】

【化3】



20

【0008】

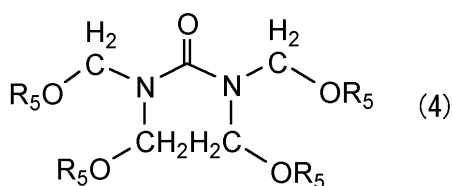
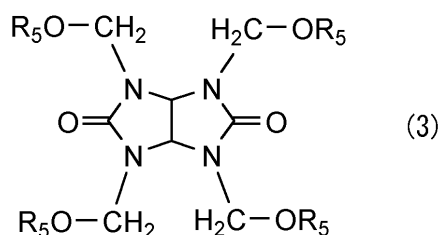
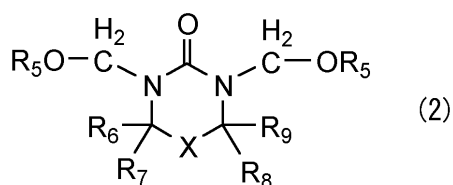
式(1)中、 R_0 は、水素原子あるいはメチル基を表す。Lは単結合又は二価の連結基を表す。 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アセトキシ基、水酸基、チオール基、又は水素原子を表す。ただし、一般式(1)に示されている水酸基のオルト位が水素原子とはならない。

(2) (B) 酸により架橋する架橋剤が、一般式(2)～(4)で表される化合物、及びアルコキシメチル化メラミン化合物から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする上記(1)に記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【0009】

【化4】

30



【 0 0 1 0 】

式(2)～(4)におけるR₅は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。

式(2)におけるR₆~R₉は、各々独立に、水素原子、水酸基、アルキル基又はアルコキシル基を表す。Xは、単結合、メチレン基又は酸素原子を表す。

【 0 0 1 1 】

(3) (B) 酸により架橋する架橋剤が、分子内にベンゼン環を1～6個有するフェノール誘導体であり、ヒドロキシメチル基および／又はアルコキシメチル基を分子内全体で2個以上有し、これらの基をいずれかのベンゼン環に結合している化合物であることを特徴とする上記(1)に記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【 0 0 1 2 】

(4) 更に(D)塩基性化合物を含有することを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

(5) (A) 電子線またはX線の照射により酸を発生する化合物は、カチオン部がヨードニウム又はスルホニウムで構成され、アニオン部が $R^F SO_3^-$ （式中、上記 R^F は、炭素数1～10のフッ素置換されたアルキル基を表す）で示されるアニオンで構成されているスルホン酸塩であることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

(6) (C) アルカリ可溶性樹脂が、一般式(1)で表される繰り返し単位と、スチレンからなる繰り返し単位とを有することを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

(7) 上記(1)～(6)のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物によりレジスト膜を形成し、当該レジスト膜に電子線又はX線を照射し、現像することを特徴とするパターン形成方法。

【 0 0 1 3 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の“電子線またはX線用ネガ型レジスト組成物”（以下、単に“ネガ型レジスト組成物”ともいう）を構成する化合物について説明する。

【 0 0 1 4 】

(1) アルカリ可溶性樹脂

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂は、水には不溶であり、アルカリ水溶液には可溶性樹脂（アルカリ可溶性樹脂ともいう）である。

アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）で測定（23℃）して20Å/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは200Å/秒以上のものである（Åはオングストローム）。

【0015】

本発明のアルカリ可溶性樹脂は、一般式（1）で表される繰り返し単位を含有する。

一般式（1）において、 R_0 は、水素原子あるいはメチル基を表す。

R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、アルキル基（直鎖又は分岐状でもよく、好ましくは炭素数1～8）、アルコキシ基（直鎖又は分岐状でもよく、好ましくは炭素数1～6）、アセトキシ基、水酸基、チオール基、又は水素原子を表す。ただし、一般式（1）に示されている水酸基のオルト位が水素原子とはならない。

R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 の具体例としては、水素原子、水酸基、チオール基、メチル基、エチル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブチルオキシ基、 t -ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロペンチル基、シクロヘキシルオキシ基、アセトキシ基等を挙げることができる。

$R_1 \sim R_4$ の内の少なくとも2つが結合して環を形成してもよく、形成する環の具体例としては、ジオキソール環、メチル置換ジオキソール環、エチル置換ジオキソール環、フェニル置換ジオキソール環、ジメチル置換ジオキソール環、ジオキサン環等を挙げることができる。

【0016】

Lは二価の連結基を表す。Lの二価の連結基の例としては、例えば、単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{COOCH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、及び $-\text{CONH}-$ などが挙げられる。

【0017】

一般式（1）で表される繰り返し単位の好ましい具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

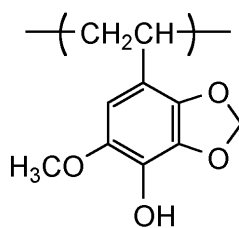
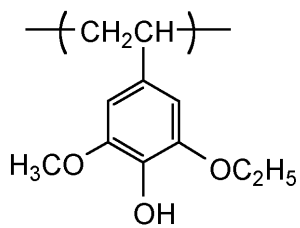
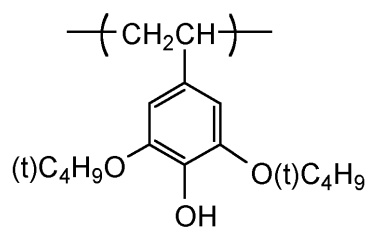
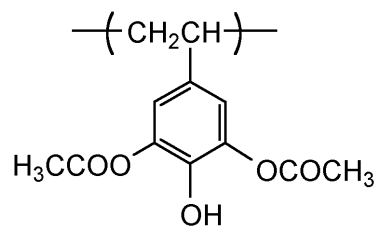
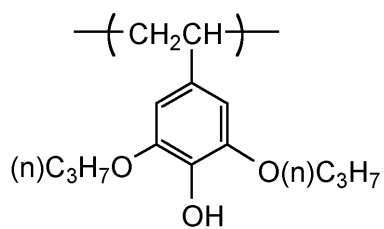
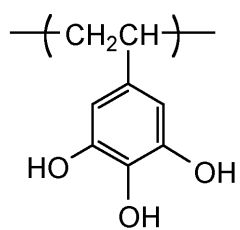
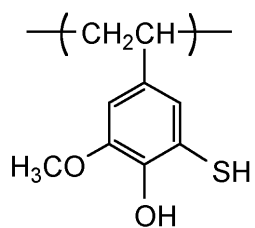
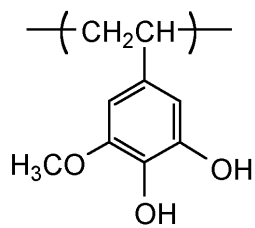
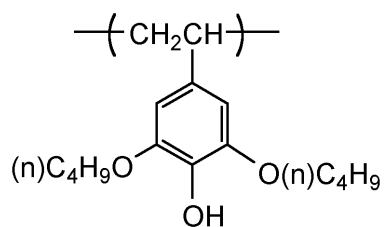
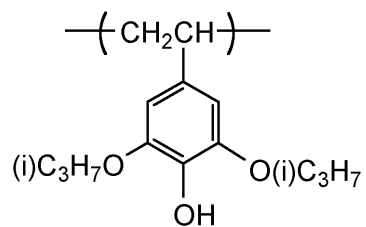
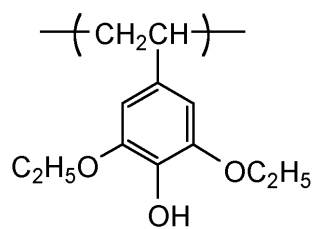
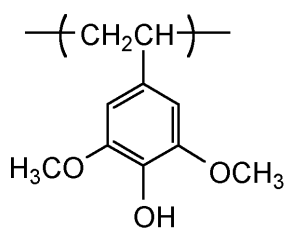
【0018】

【化5】

10

20

30



【 0 0 1 9 】

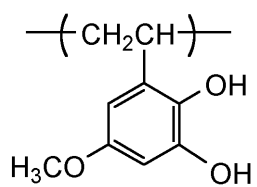
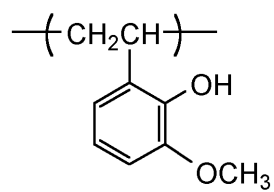
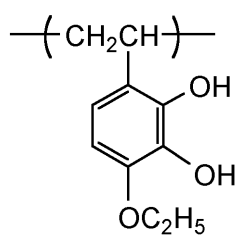
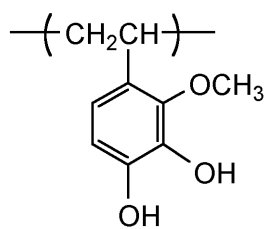
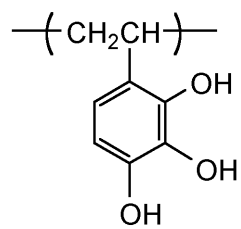
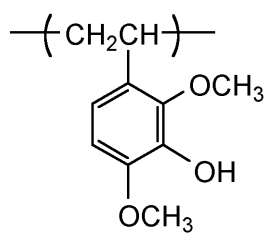
【 化 6 】

10

20

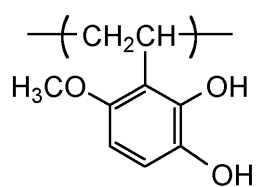
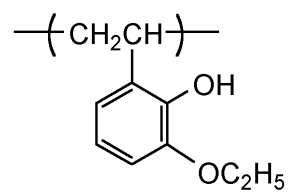
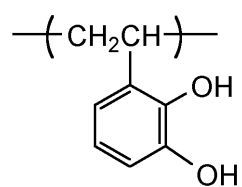
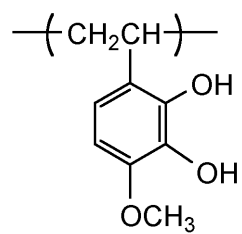
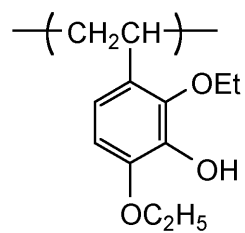
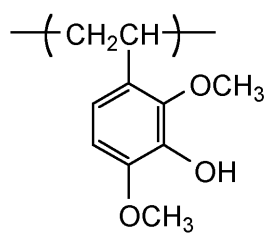
30

40



【 0 0 2 0 】

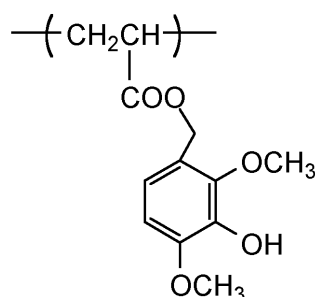
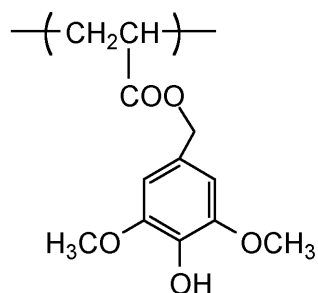
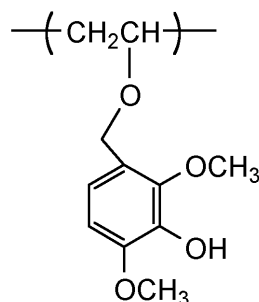
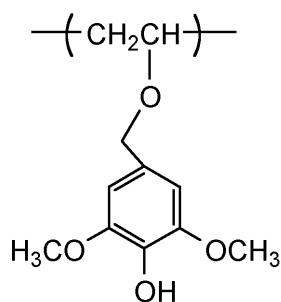
【 化 7 】



10

20

30



10

【0021】

本発明に使用されるアルカリ可溶性樹脂は、一般式（１）で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含有していてもよい。

20

【0022】

他の繰り返し単位としては、例えば、スチレン、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、ビニルナフタレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル-*o*-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-*m*-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-*p*-ヒドロキシスチレン、 α -メチルビニルナフタレン等を挙げることができる。

【0023】

本発明に使用されるアルカリ可溶性樹脂は、一般式（１）で表される繰り返し単位を、一般的に１～１００モル％、好ましくは５～１００モル％、特に好ましくは１０～１００モル％含有する。

30

【0024】

本発明における、アルカリ可溶性樹脂は、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合等の公知の方法によって合成できる。対応するモノマーを組み合わせるラジカル重合を行うのが最も簡便であるが、モノマーによってはカチオン重合、アニオン重合を利用した場合に、より好適に合成できる。また、重合開始種によってモノマーが重合以外の反応を起こす場合には、適当な保護基を導入したモノマーを重合し、重合後に脱保護することによって望む重合体を得ることができる。また、アルコキシを有する重合体については、対応する水酸基を有する重合体の水酸基をエーテル化反応を行うことによっても望む重合体を得ることができる。重合法については、実験化学講座２８ 高分子合成、新実験化学講座１９ 高分子化学〔Ⅰ〕等に記載されている。

40

【0025】

また、本発明のアルカリ可溶性樹脂は、分子量が３、０００を超え、１，０００，０００以下である。好ましくは、重量平均分子量が３，０００を越え、５００，０００以下である。より好ましくは、重量平均分子量が３，０００を越え、１００，０００以下である。

【0026】

上記の合成方法により合成できるアルカリ可溶性樹脂の分子量分布（ M_w/M_n ）は、１．０～１．５であることが好ましく、これにより、特にレジストを高感度化することができる。なお、このような分子量分布のアルカリ可溶性樹脂は、上記合成方法において、リビングアニオン重合を利用することによって合成することができる。

【0027】

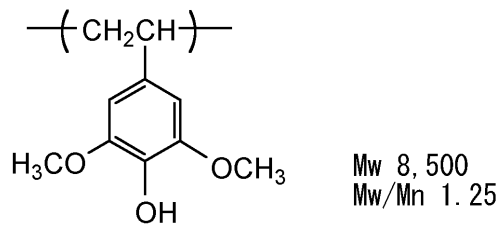
50

本発明のアルカリ可溶性樹脂樹脂の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。また、繰り返し単位の比率、重量平均分子量、分散度も付記したが、これらに限定するものではない。

【 0 0 2 8 】

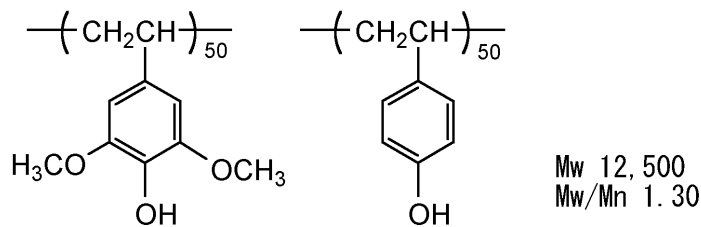
【化 8】

(C-1)



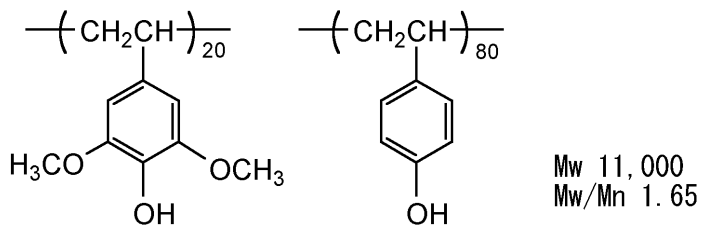
10

(C-2)

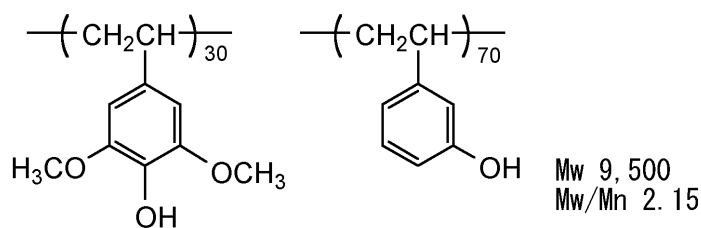


20

(C-3)

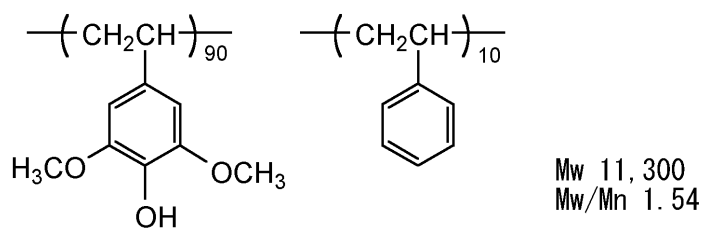


(C-4)



30

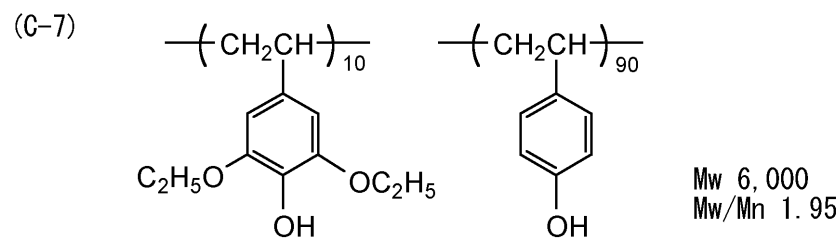
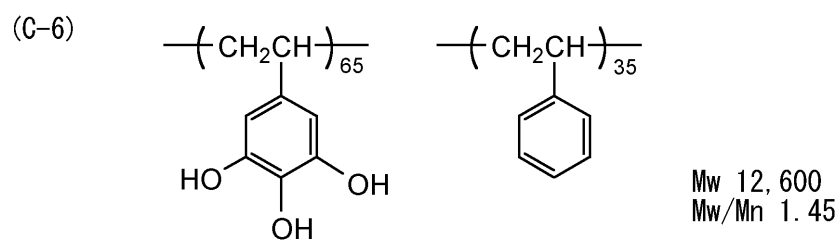
(C-5)



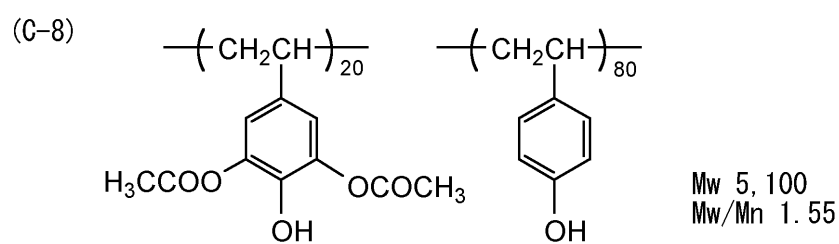
40

【 0 0 2 9 】

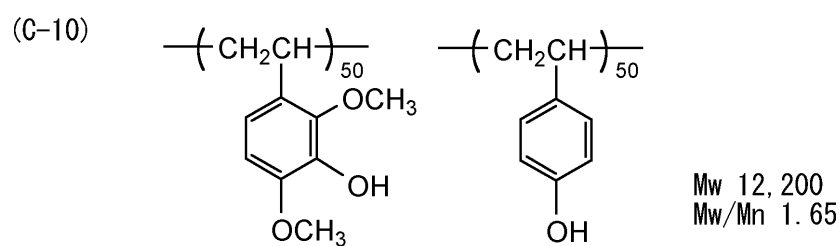
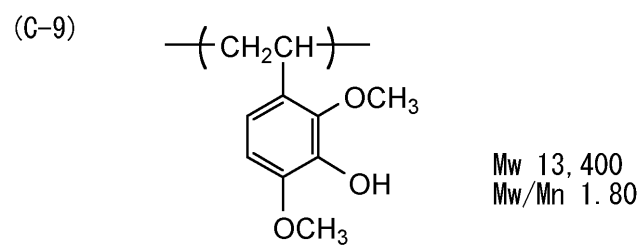
【化 9】



10



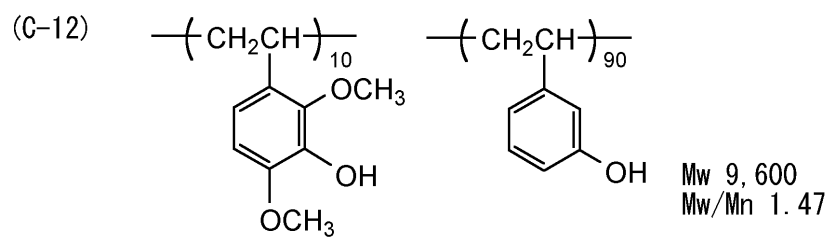
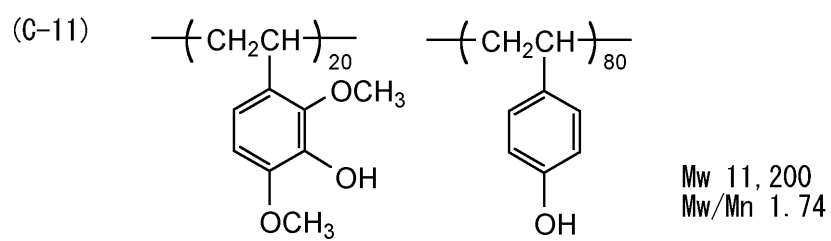
20



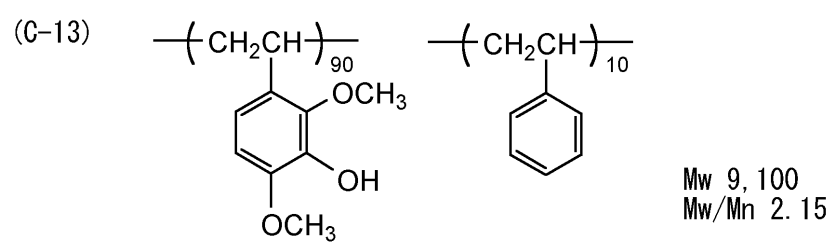
30

【 0 0 3 0 】

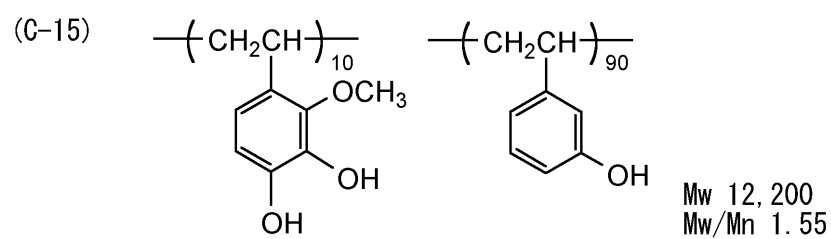
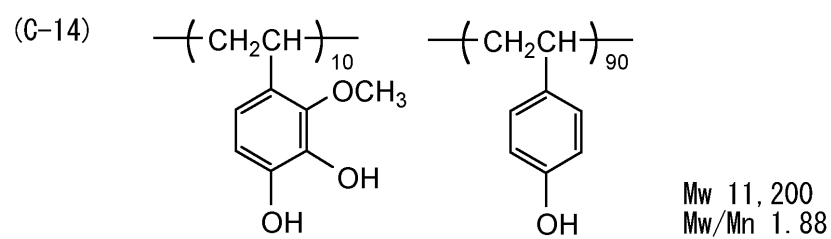
【 化 1 0 】



10



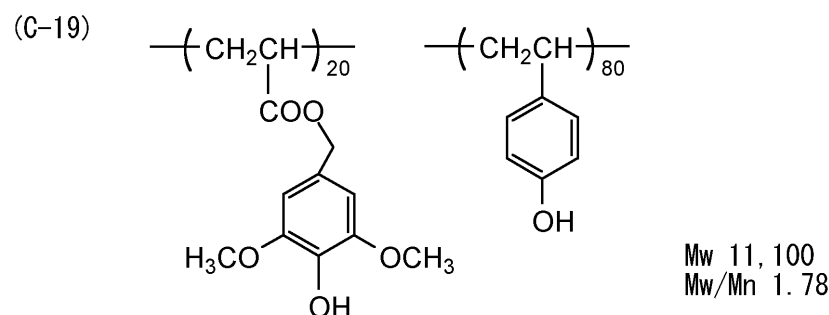
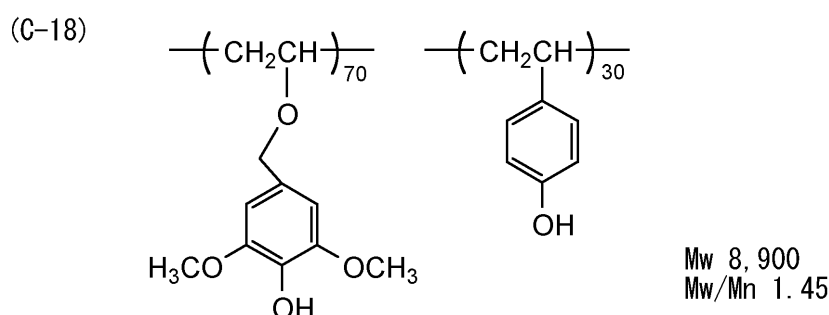
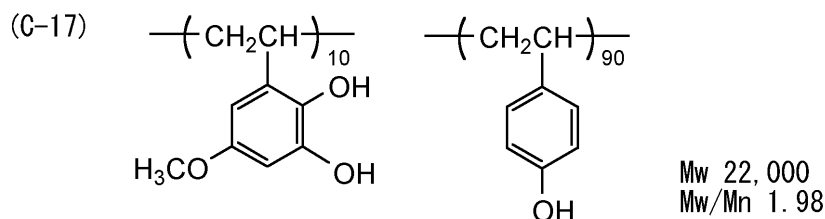
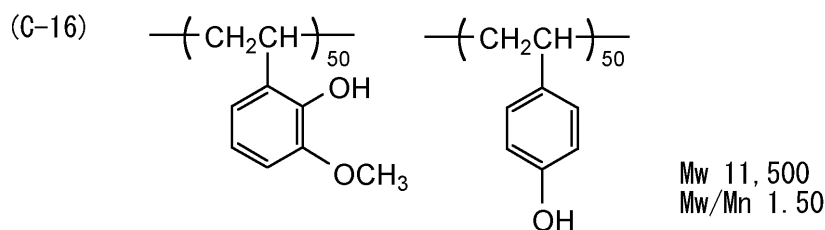
20



30

【 0 0 3 1 】

【 化 1 1 】



【0032】

また、本発明においては他のアルカリ可溶性樹脂を併用してもよい。

本発明に用いられる他のアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、o-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、o/p-及びm/p-ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部O-アルキル化物（例えば、5～30モル%のO-メチル化物、O-(1-メトキシ)エチル化物、O-(1-エトキシ)エチル化物、O-2-テトラヒドロピラニル化物、O-(t-ブトキシカルボニル)メチル化物等）もしくはO-アシル化物（例えば、5～30モル%のO-アセチル化物、O-(t-ブトキシ)カルボニル化物等）、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、α-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0033】

特に好ましい他のアルカリ可溶性樹脂は、ノボラック樹脂及びo-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、

10

20

30

40

50

アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部Ｏーアルキル化、もしくはＯーアシル化物、スチレンーヒドロキシスチレン共重合体、 α ーメチルスチレンーヒドロキシスチレン共重合体である。該ノボラック樹脂は、下記の所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【００３４】

所定のモノマーとしては、フェノール、*m*ークレゾール、*p*ークレゾール、*o*ークレゾール等のクレゾール類、２，５ーキシレノール、３，５ーキシレノール、３，４ーキシレノール、２，３ーキシレノール等のキシレノール類、*m*ーエチルフェノール、*p*ーエチルフェノール、*o*ーエチルフェノール、*p*ー*t*ーブチルフェノール、*p*ーオクチルフェノール、２，３，５ートリメチルフェノール等のアルキルフェノール類、*p*ーメトキシフェノール、*m*ーメトキシフェノール、３，５ージメトキシフェノール、２ーメトキシー４ーメチルフェノール、*m*ーエトキシフェノール、*p*ーエトキシフェノール、*m*ープロポキシフェノール、*p*ープロポキシフェノール、*m*ーブトキシフェノール、*p*ーブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、２ーメチルー４ーイソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、*m*ークロロフェノール、*p*ークロロフェノール、*o*ークロロフェノール、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールＡ、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくは２種類以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【００３５】

アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α ーフェニルプロピルアルデヒド、 β ーフェニルプロピルアルデヒド、*o*ーヒドロキシベンズアルデヒド、*m*ーヒドロキシベンズアルデヒド、*p*ーヒドロキシベンズアルデヒド、*o*ークロロベンズアルデヒド、*m*ークロロベンズアルデヒド、*p*ークロロベンズアルデヒド、*o*ーニトロベンズアルデヒド、*m*ーニトロベンズアルデヒド、*p*ーニトロベンズアルデヒド、*o*ーメチルベンズアルデヒド、*m*ーメチルベンズアルデヒド、*p*ーメチルベンズアルデヒド、*p*ーエチルベンズアルデヒド、*p*ー*n*ーブチルベンズアルデヒド、フルフラール、クロロアセトアルデヒド及びこれらのアセタール体、例えばクロロアセトアルデヒドジエチルアセタール等を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。

これらのアルデヒド類は、単独もしくは２種類以上組み合わせて用いられる。酸性触媒としては塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。

【００３６】

こうして得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は、１，０００～３０，０００の範囲であることが好ましい。１，０００未満では照射部の現像後の膜減りが大きく、３０，０００を越えると現像速度が小さくなってしまう。特に好適なのは２，０００～２０，０００の範囲である。

また、ノボラック樹脂以外の前記ポリヒドロキシスチレン、及びその誘導体、共重合体の重量平均分子量は、２０００以上、好ましくは２０００～３００００、より好ましくは２０００～２００００である。

ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

【００３７】

本発明に於けるこれらのアルカリ可溶性樹脂は２種類以上混合して使用しても良い。

【００３８】

本発明の特徴成分である一般式（１）の繰返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂の使用量は、レジスト組成物の全重量（溶媒を除く）を基準として３０～９０重量％、好ましくは５０～８０重量％である。

他のアルカリ可溶性樹脂を併用した場合も、一般式（１）の繰返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂を含めたアルカリ可溶性樹脂樹脂の合計量として、レジスト組成物の全重量

(溶媒を除く)を基準として、通常30～90重量%、好ましくは50～80重量%である。

【0039】

(B) 架橋剤

本発明において使用される酸により架橋する化合物(以下、適宜、酸架橋剤又は単に架橋剤と称する)は、酸、例えば放射線の照射により生じた酸の存在下で、アルカリ可溶性樹脂を架橋し得る化合物である。このような架橋剤としては、例えばアルカリ可溶性樹脂との架橋反応性を有する1種以上の置換基(以下、「架橋性置換基」という。)を有する化合物を挙げることができる。

【0040】

このような架橋性置換基の具体例としては、例えば(i)ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アセトキシアルキル基等のヒドロキシアルキル基またはその誘導体；

(ii)ホルミル基、カルボキシアルキル基等のカルボニル基またはその誘導体；

(iii)ジメチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、ジメチロールアミノメチル基、ジエチロールアミノメチル基、モルホリノメチル基等の含窒素基含有置換基；

(iv)グリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリシジルアミノ基等のグリシジル基含有置換基；

(v)ベンジルオキシメチル基、ベンゾイロキシメチル基等のアリルオキシアルキル基、アラキルオキシアルキル基等の芳香族誘導体；

(vi)ビニル基、イソプロペニル基等の重合性多重結合含有置換基等を挙げることができる。本発明の架橋剤の架橋性置換基としては、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基等が好ましく、特にアルコキシメチル基が好ましい。

【0041】

前記架橋性置換基を有する架橋剤としては、例えば(i)メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有ベンゾグアナミン化合物、メチロール基含有ウレア化合物、メチロール基含有グリコールウリル化合物、メチロール基含有フェノール化合物等のメチロール基含有化合物；

(ii)アルコキシアルキル基含有メラミン化合物、アルコキシアルキル基含有ベンゾグアナミン化合物、アルコキシアルキル基含有ウレア化合物、アルコキシアルキル基含有グリコールウリル化合物、アルコキシアルキル基含有フェノール化合物等のアルコキシアルキル基含有化合物；

(iii)カルボキシメチル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン化合物、カルボキシメチル基含有ウレア化合物、カルボキシメチル基含有グリコールウリル化合物、カルボキシメチル基含有フェノール化合物等のカルボキシメチル基含有化合物；

(iv)ビスフェノールA系エポキシ化合物、ビスフェノールF系エポキシ化合物、ビスフェノールS系エポキシ化合物、ノボラック樹脂系エポキシ化合物、レゾール樹脂系エポキシ化合物、ポリ(ヒドロキシスチレン)系エポキシ化合物等のエポキシ化合物等を挙げることができる。

【0042】

架橋剤としては、さらに、アルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基に前記架橋性置換基を導入し、架橋剤としての性質を付与した樹脂を使用することができる。その場合の架橋性置換基の導入率は、アルカリ可溶性樹脂中の全酸性官能基に対して、通常、5～60モル%、好ましくは10～50モル%、さらに好ましくは15～40モル%に調節される。架橋性置換基の導入率が5モル%未満では、十分な架橋反応を生起させることが困難となり、残膜率の低下、パターンの膨潤現象や蛇行等を来しやすくなり、また60モル%を超えると、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性の低下を招いて、現像性が悪化する傾向がある。

【0043】

本発明のレジスト組成物において架橋剤は、アルコキシメチル化ウレア化合物またはその

10

20

30

40

50

樹脂、またはアルコキシメチル化グリコールウリル化合物またはその樹脂が好ましい。特に好ましい架橋剤（B1）としては、上記式（2）～（4）で示される化合物及びアルコキシメチル化メラミン化合物を挙げることができる。

【0044】

式（2）～（4）における R_5 は、各々独立に、水素原子、アルキル基（炭素数1～5、更に好ましくは炭素数1～3、例えばメチル基、エチル基、プロピル基）又はアシル基（好ましくは炭素数2～6、更に好ましくは炭素数2～4、例えばアセチル基、プロピオニル基）を表す。

式（2）における $R_6 \sim R_9$ は、各々独立に、水素原子、水酸基、アルキル基（好ましくは炭素数1～5、更に好ましくは炭素数1～3、例えばメチル基、エチル基、プロピル基）又はアルコキシル基（好ましくは炭素数1～5、更に好ましくは炭素数1～3、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基）を表す。Xは、単結合、メチレン基又は酸素原子を表す。Xは単結合又はメチレン基が好ましい。

10

尚、これらの基は、更にメチル基、エチル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

【0045】

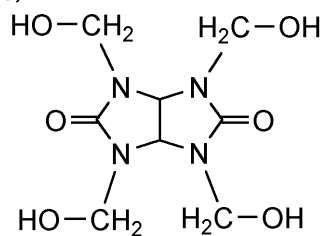
式（2）～（4）で表される化合物及びアルコキシメチル化メラミン化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0046】

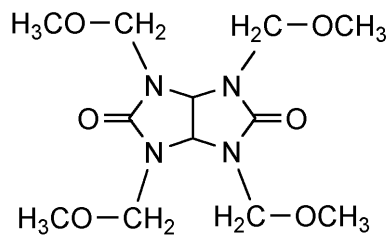
【化12】

20

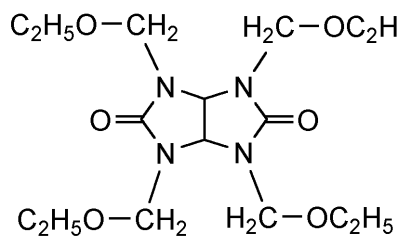
(B-1)



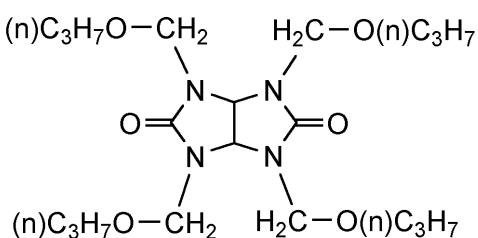
(B-2)



(B-3)

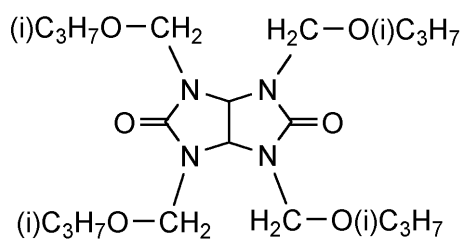


(B-4)

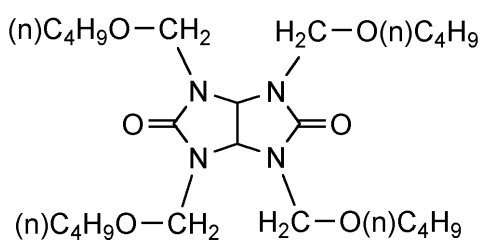


10

(B-5)

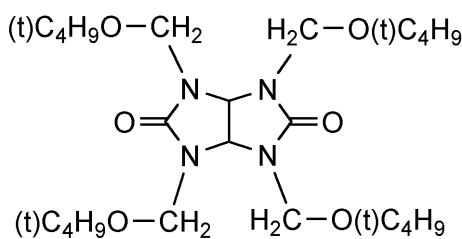


(B-6)

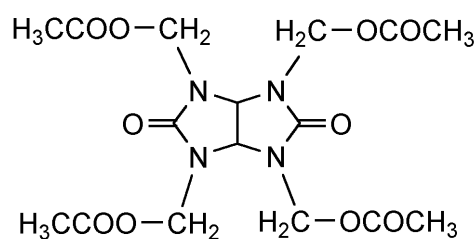


20

(B-7)



(B-8)

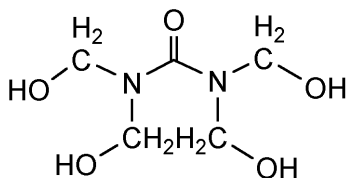


30

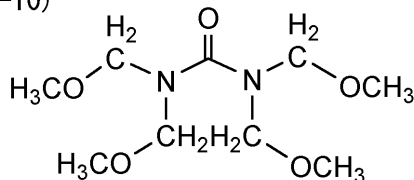
【 0 0 4 7 】

【 化 1 3 】

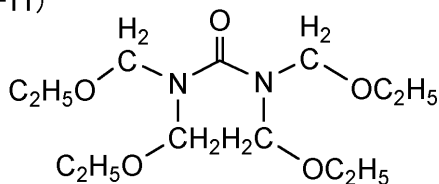
(B-9)



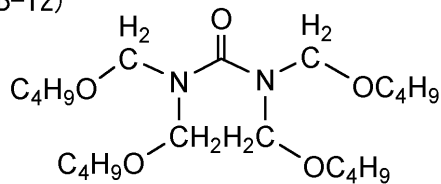
(B-10)



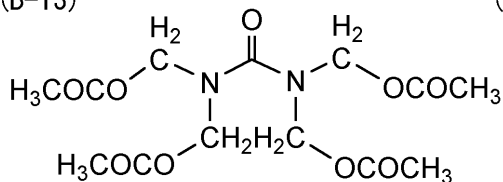
(B-11)



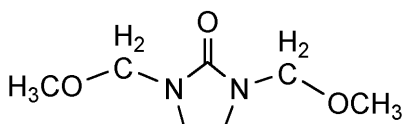
(B-12)



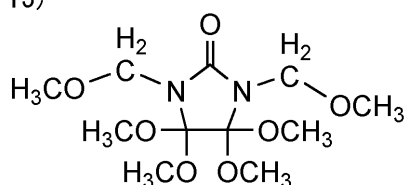
(B-13)



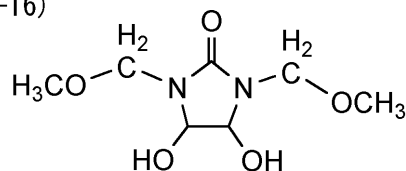
(B-14)



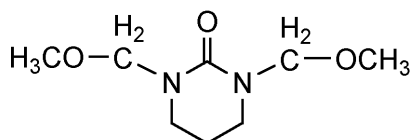
(B-15)



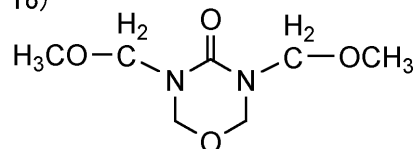
(B-16)



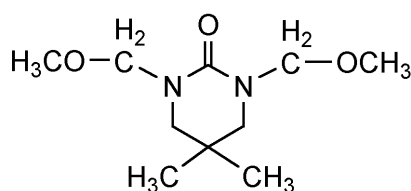
(B-17)



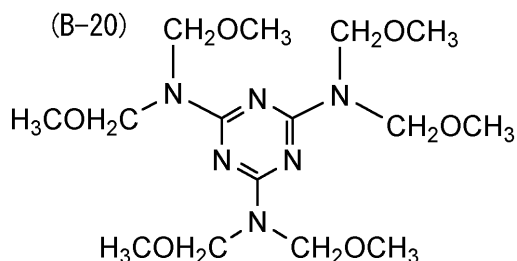
(B-18)



(B-19)



(B-20)



【 0 0 4 8 】

前記架橋剤は、例えば尿素化合物やグリコールウリル化合物とホルマリンを縮合反応させてメチロール基を導入した後、さらにメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等の低級アルコール類でエーテル化し、次いで反応液を冷却して析出する化合物またはその樹脂を回収することで得られる。また前記架橋剤は、CYMEL（商品名、三井サイアナミッド製）、ニカラッド（三和ケミカル製）のような市販品としても入手することができる。

【 0 0 4 9 】

また、特に好ましい架橋剤（B2）として、更に、分子内にベンゼン環を1～6個有するフェノール誘導体であり、ヒドロキシメチル基および／又はアルコキシメチル基を分子内全体で2個以上有し、それを少なくともいずれかのベンゼン環に結合している化合物を挙げることができる。

好ましくは、分子量が1500以下、分子内にベンゼン環を1個から6個有し、さらにヒ

10

20

30

40

50

ドロキシメチル基及び／又はアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、そのヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基をその内の少なくともいずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるフェノール誘導体を挙げることができる。

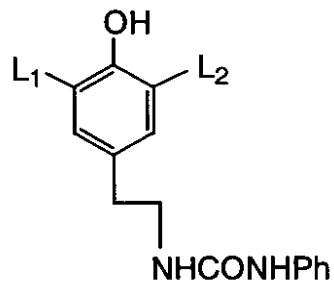
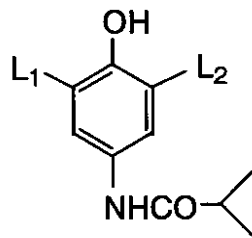
【0050】

ベンゼン環に結合するアルコキシメチル基としては、炭素数6個以下のものが好ましい。具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、n-プロポキシメチル基、i-プロポキシメチル基、n-ブトキシメチル基、i-ブトキシメチル基、sec-ブトキシメチル基、t-ブトキシメチル基が好ましい。さらに、2-メトキシエトキシ基及び、2-メトキシ-1-プロピル基の様に、アルコキシ置換されたアルコキシ基も好ましい。これらのフェノール誘導体の内、特に好ましいものを以下に挙げる。

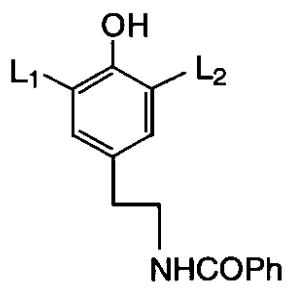
10

【0051】

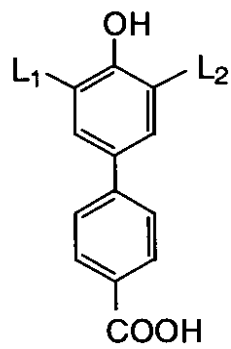
【化14】



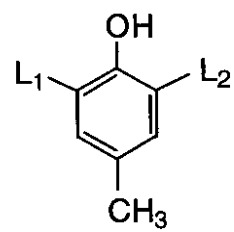
10



20



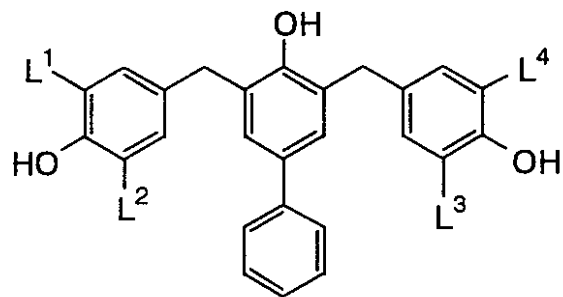
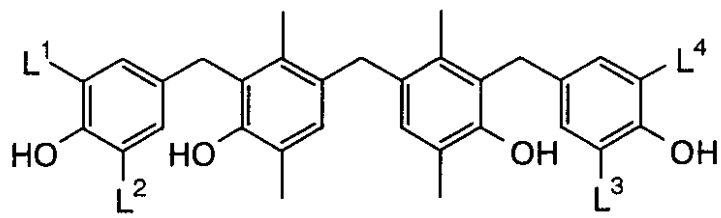
30



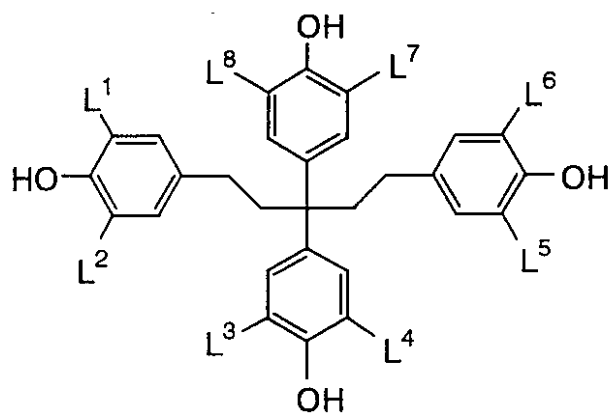
40

【 0 0 5 2 】

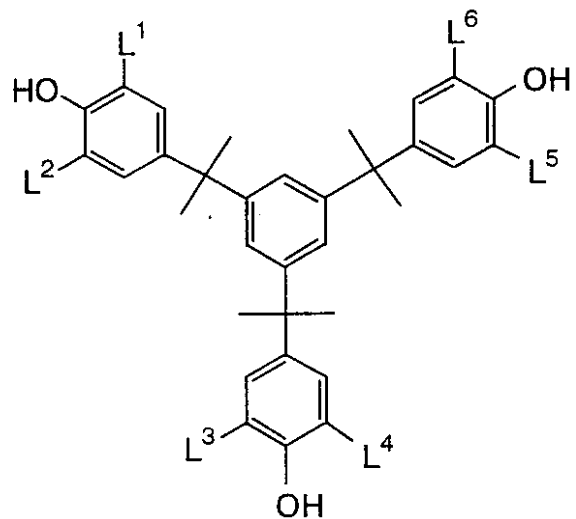
【 化 1 5 】



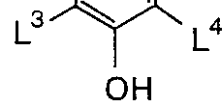
10



20



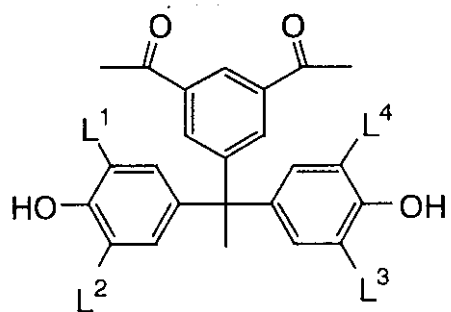
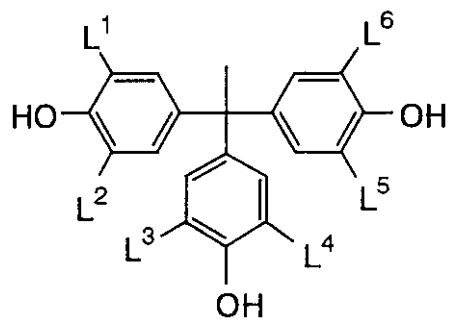
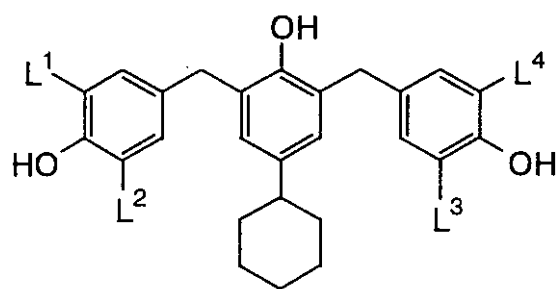
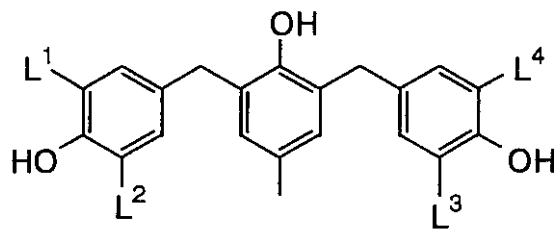
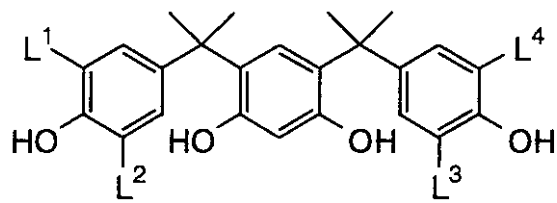
30



40

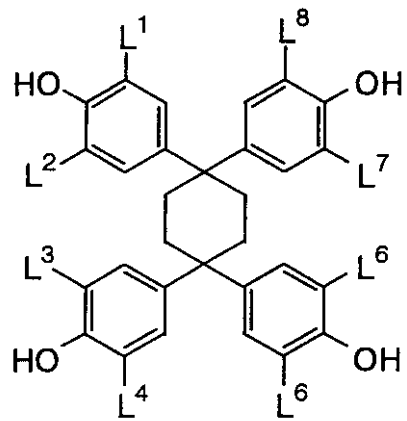
【 0 0 5 3 】

【 化 1 6 】

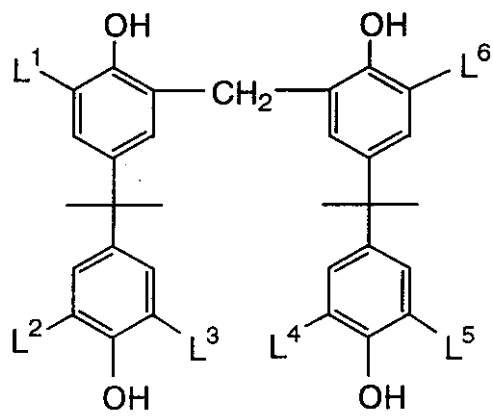


【 0 0 5 4 】

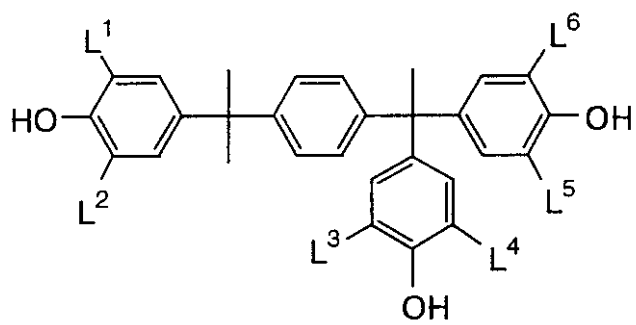
【 化 1 7 】



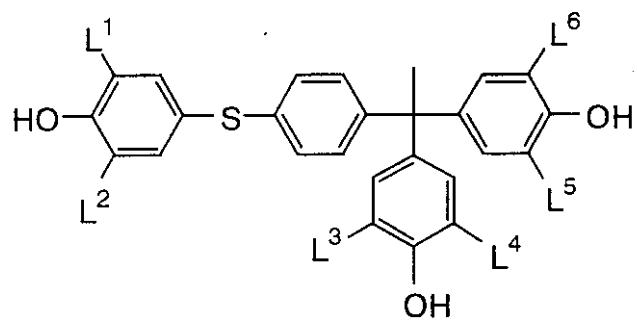
10



20



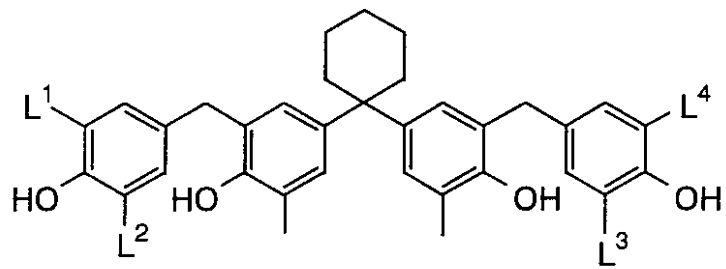
30



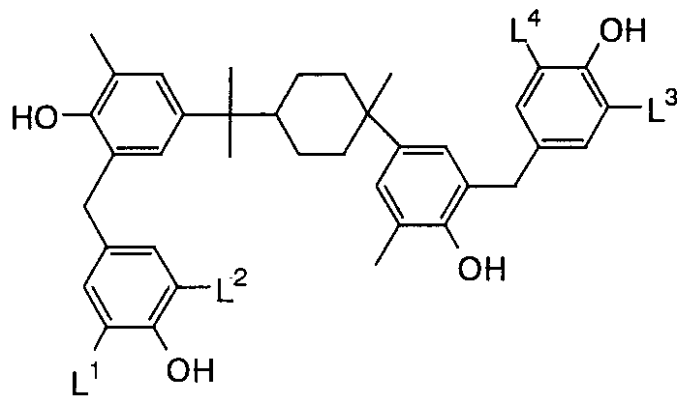
40

【 0 0 5 5 】

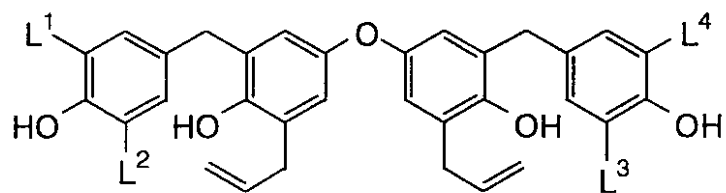
【 化 1 8 】



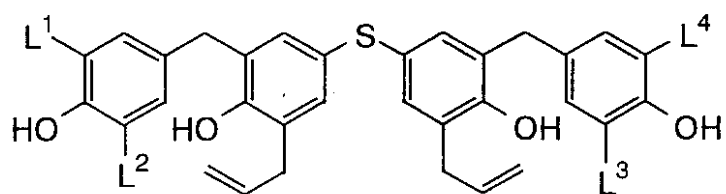
10



20

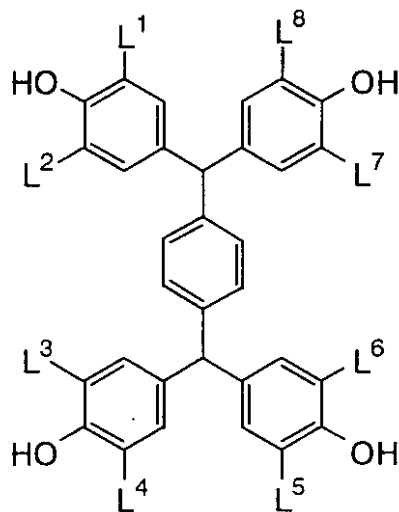
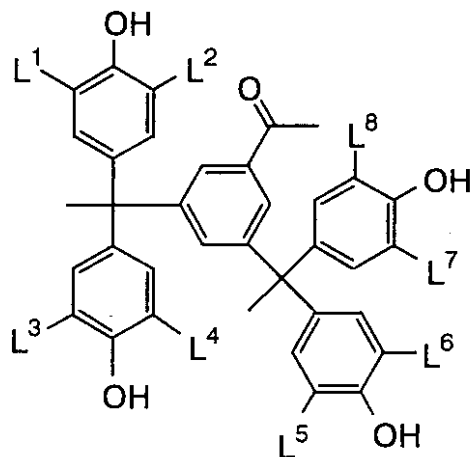
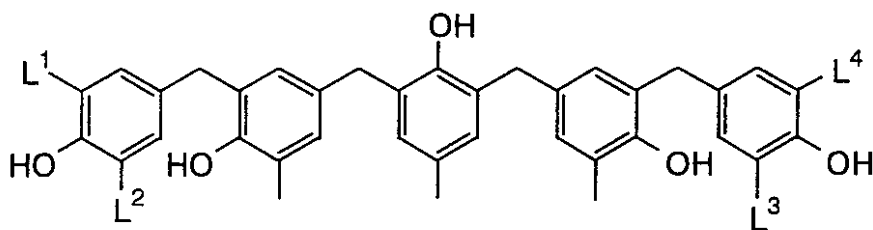


30



【 0 0 5 6 】

【 化 1 9 】



【0057】

(式中、 $L^1 \sim L^8$ は、同じであっても異なってもよく、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基又はエトキシメチル基を示す。)

ヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有さないフェノール化合物(上記式において $L^1 \sim L^8$ が水素原子である化合物)とホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を 60°C 以下で行うことが好ましい。具体的には、特開平6-282067号公報、特開平7-64285号公報等に記載されている方法にて合成することができる。

【0058】

アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体とアルコールを酸触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を 100°C 以下で行うことが好ましい。

具体的には、欧州特許 E P 6 3 2 0 0 3 A 1 等に記載されている方法にて合成することができる。

【0059】

このようにして合成されたヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、保存時の安定性の点で好ましいが、アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は保存時の安定性の観点から特に好ましい。ヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、いずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるこのようなフェノール誘導体は、単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0060】

本発明において架橋剤は、全レジスト組成物固形分中、3～70重量%、好ましくは5～50重量%の添加量で用いられる。架橋剤の添加量が3重量%未満であると残膜率が低下し、また、70重量%を越えると解像力が低下し、更にレジスト液の保存時の安定性の点で余り好ましくない。

【0061】

上記のN-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物と、ヒドロキシメチル基若しくはアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は2種類以上組み合わせ使用してもよい。

【0062】

(A) 電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物(酸発生剤)

本発明で使用する酸発生剤としては、電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物で、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400～200nmの紫外線、遠紫外線(g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物の中で、適宜に選択して使用することができる。

【0063】

また、その他の本発明に用いられる酸発生剤としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化合物、o-ニトロベンジル型保護基を有する酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。

また、これらの酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物を用いることができる。

【0064】

さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A.Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)、D.H.R.Barton et al, J.Chem.Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の酸を発生する化合物も使用することができる。

【0065】

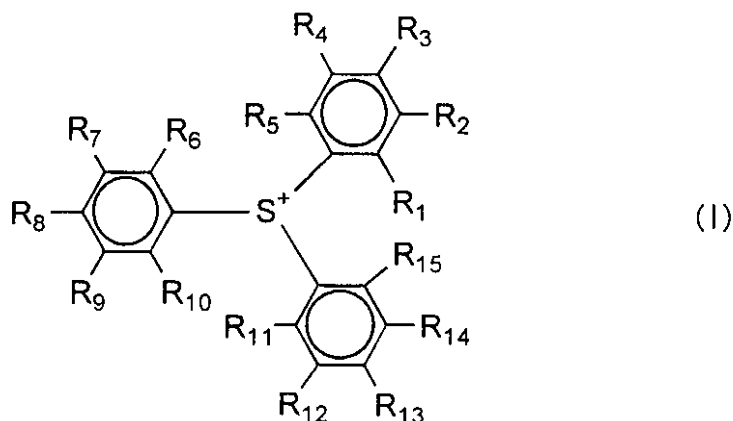
上記酸発生剤の中で、有効に用いられるものの一例として、アニオンがフッ素原子を有している酸発生剤が挙げられる。例えば、カチオン部がヨードニウム又はスルホニウムで構成され、アニオン部が $R^F SO_3^-$ (式中、上記 R^F は、炭素数1～10のフッ素置換されたアルキル基を表す)で示されるアニオンで構成されているスルホン酸塩から選択された酸発生剤が用いられる。

R^F で表されるフッ素置換されたアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状いずれであってもよい。好ましい R^F としては、 CF_3 (CF_2) $_y$ で表され、 y が0～9の整数であるフッ素置換直鎖状アルキル基である。

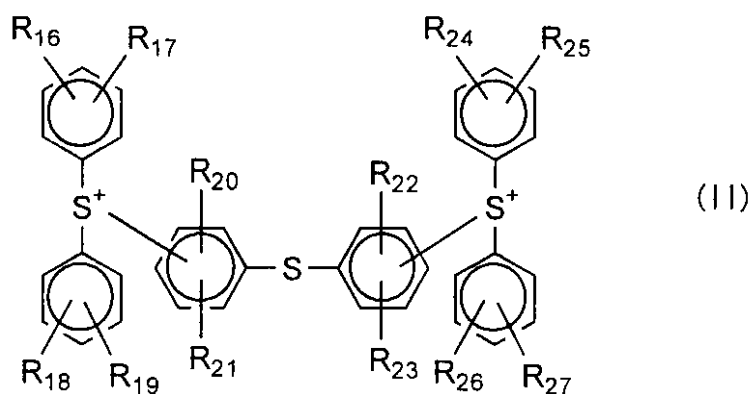
酸発生剤のカチオン部は、好ましくは下記一般式(I)～(III)で表される。

【0066】

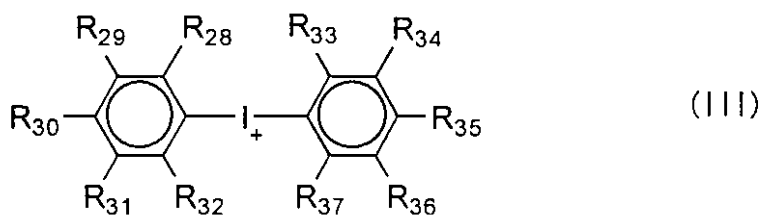
【化 20】



10



20



30

【0067】

上記一般式 (I) ~ (III) において、 $R_1 \sim R_{37}$ は、各々独立に、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子又は $-S-R_{38}$ 基を表す。

R_{38} は、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基又はアリール基を表す。 $R_1 \sim R_{15}$ 、 $R_{16} \sim R_{27}$ 、 $R_{28} \sim R_{37}$ のうち、2つ以上が結合して、単結合、炭素原子、酸素原子、イオウ原子及び窒素原子から選択される1種又は2種以上を含む環を形成してもよい。

40

【0068】

一般式 (I) ~ (III) において、 $R_1 \sim R_{38}$ の直鎖状、分岐状アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3~8個のものが挙げられる。

$R_1 \sim R_{37}$ の直鎖状、分岐状アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブト

50

キシ基、 t -ブトキシ基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。

環状アルコキシ基としては、シクロペンチルオキシ基、例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基が挙げられる。

【0069】

$R_1 \sim R_{37}$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

R_{38} のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数6～14個のものが挙げられる。

これらの置換基として好ましくは、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、沃素原子）、炭素数6～10個のアリール基、炭素数2～6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

10

【0070】

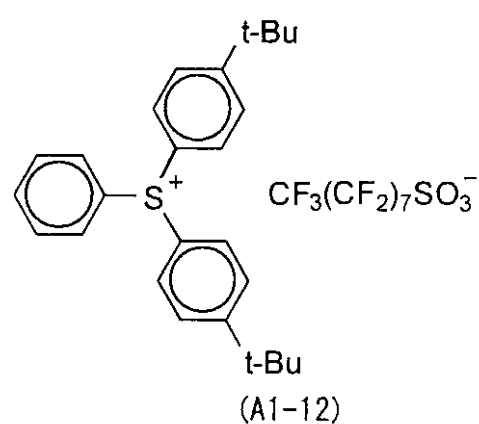
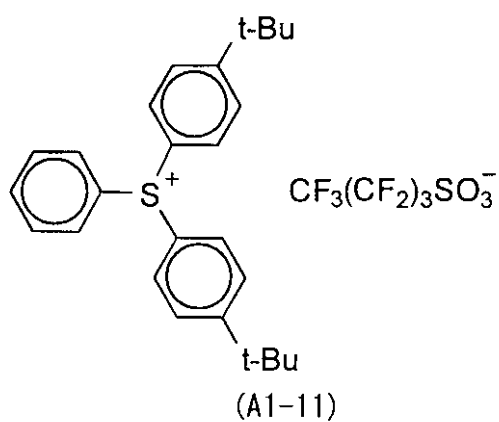
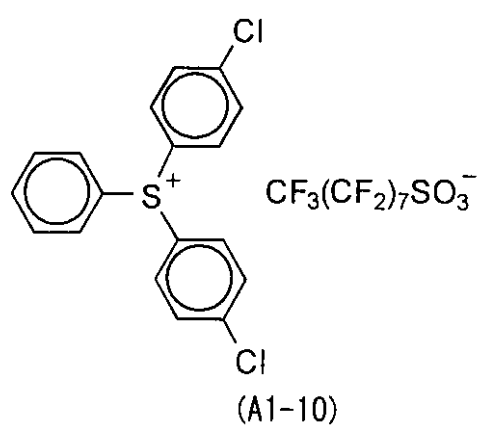
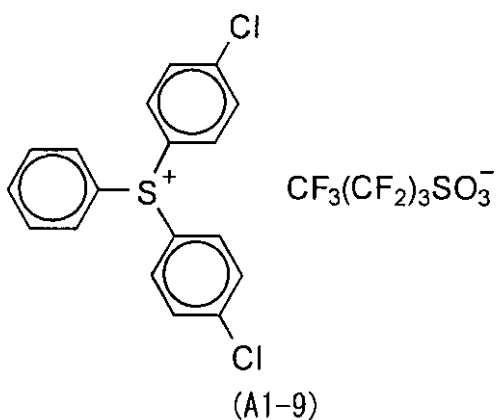
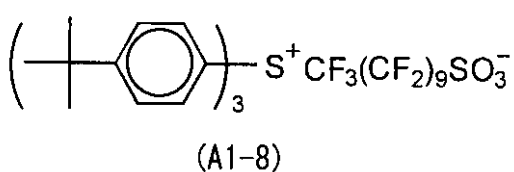
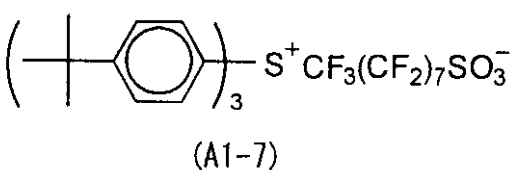
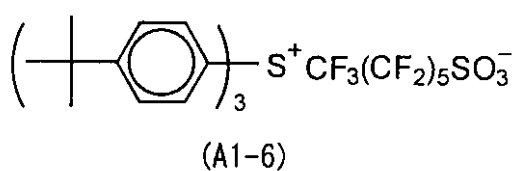
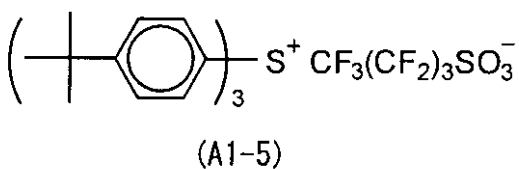
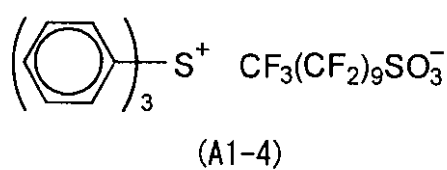
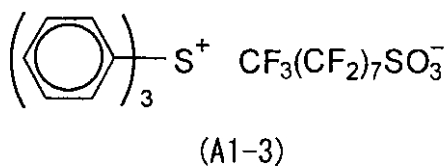
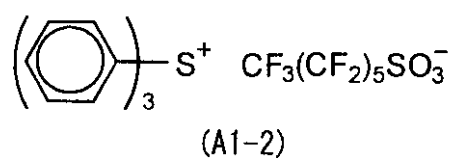
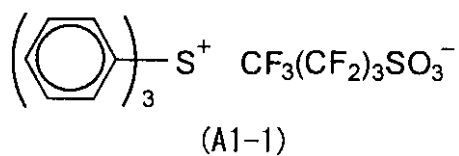
また、 $R_1 \sim R_{15}$ 、 $R_{16} \sim R_{27}$ 、 $R_{28} \sim R_{37}$ のうち、2つ以上が結合して形成する、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環としては、例えば、フラン環、ジヒドロフラン環、ピラン環、トリヒドロピラン環、チオフェン環、ピロール環等を挙げることができる。

本発明で用いることができる酸発生剤の具体例（A1-1）～（A1-64）を以下に示す。

【0071】

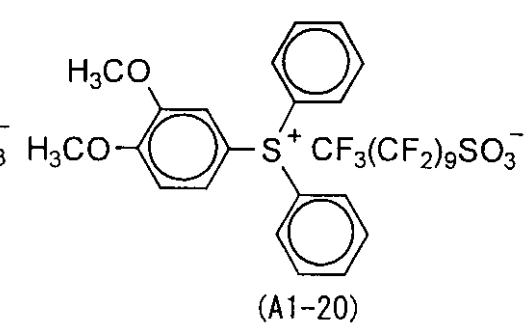
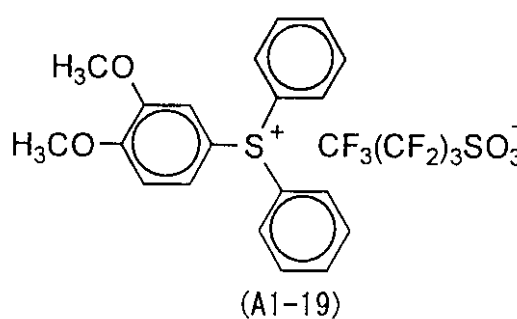
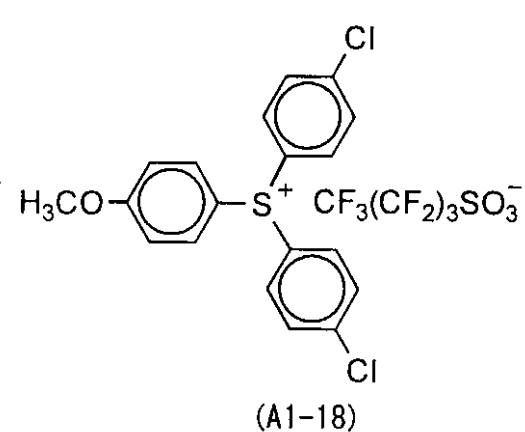
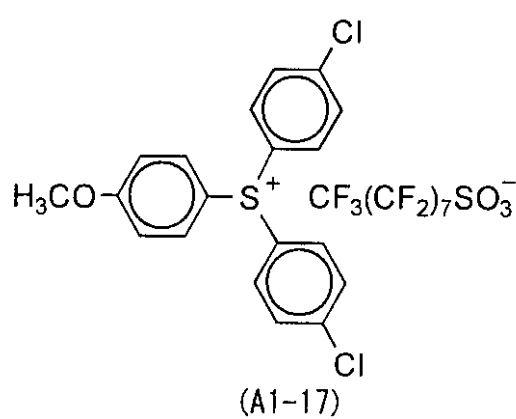
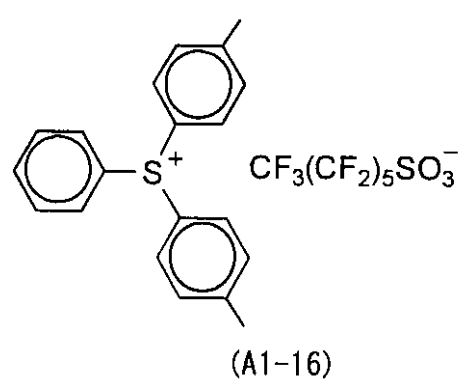
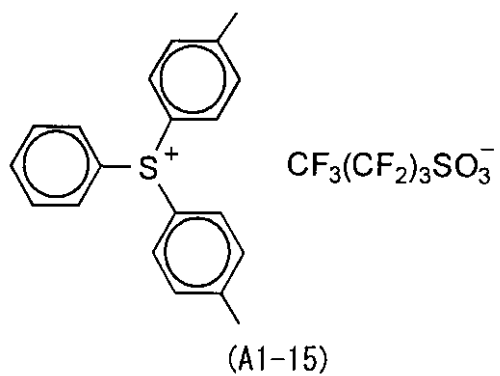
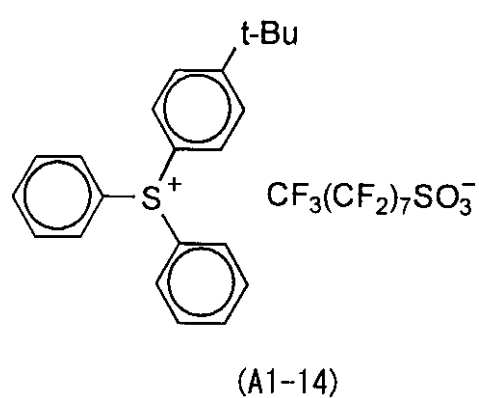
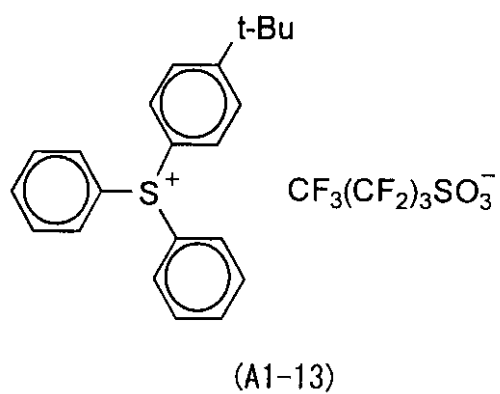
20

【化21】



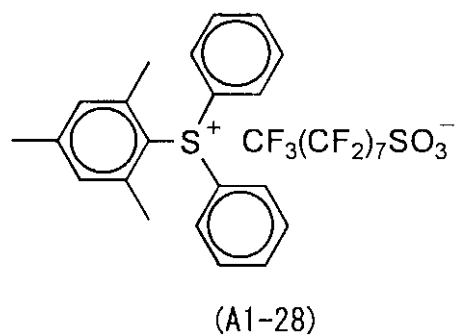
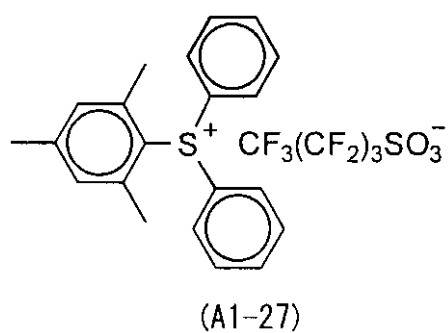
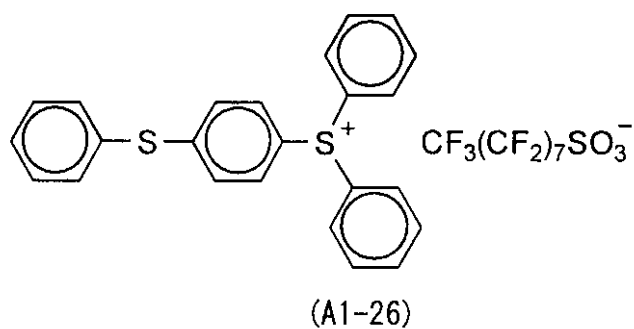
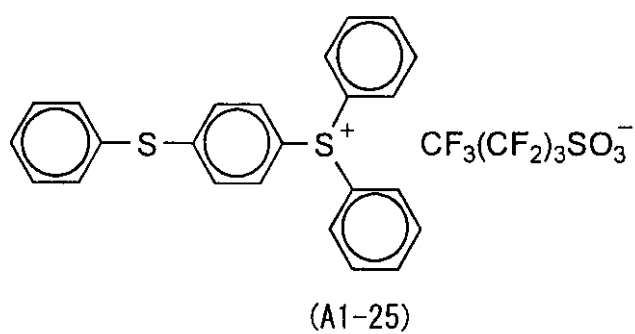
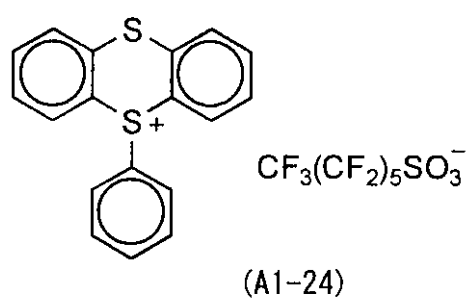
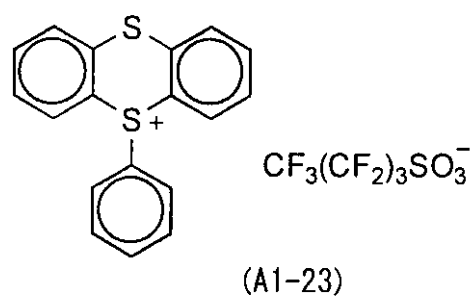
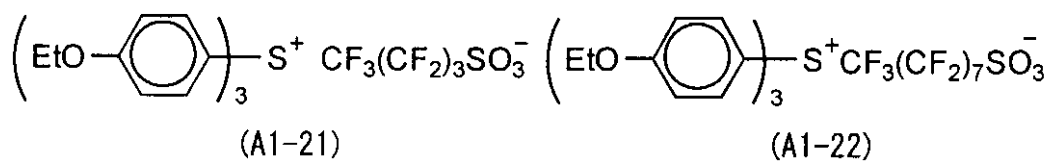
【 0 0 7 2 】

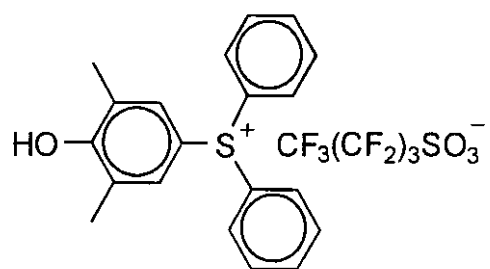
【 化 2 2 】



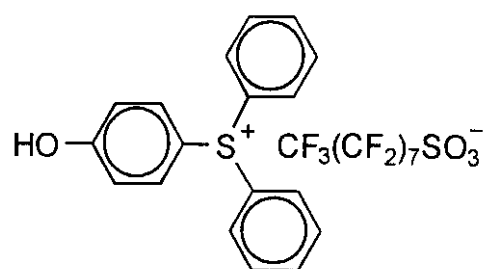
【 0 0 7 3 】

【 化 2 3 】



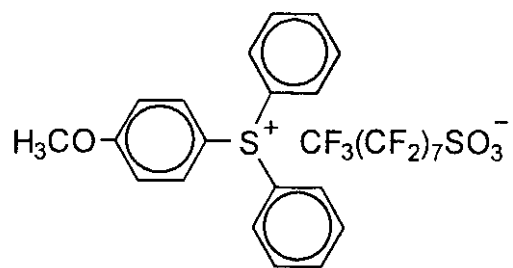


(A1-29)

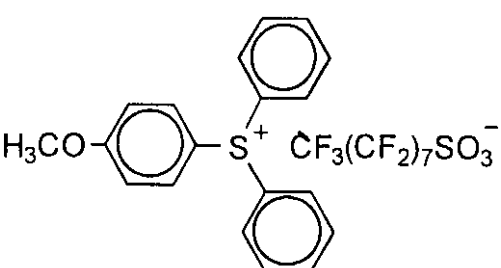


(A1-30)

10

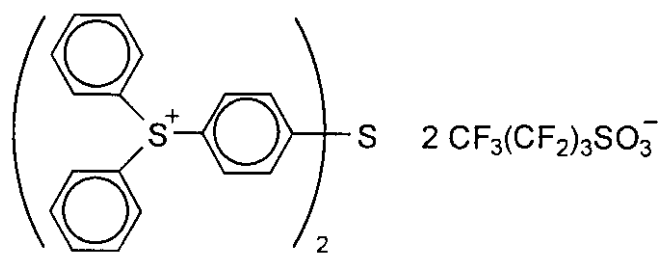


(A1-31)



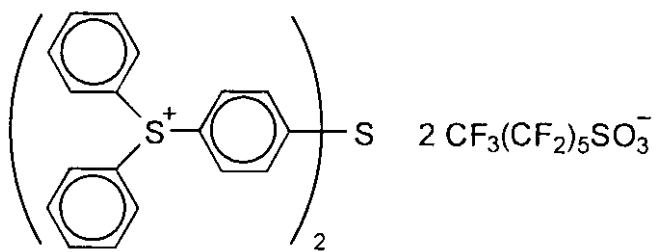
(A1-32)

20



(A1-33)

30

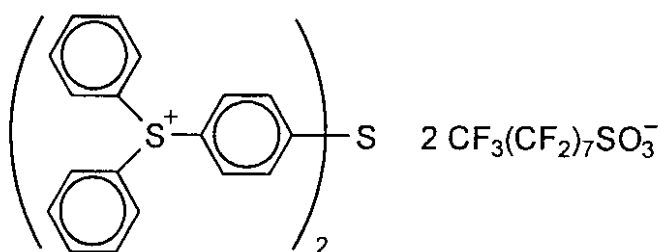


(A1-34)

40

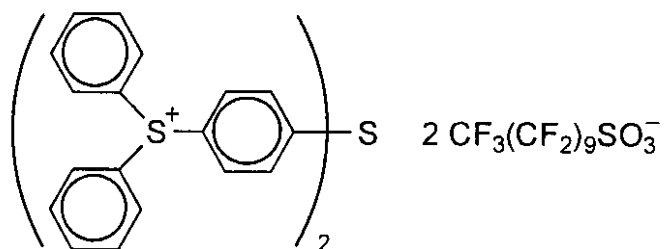
【 0 0 7 5 】

【 化 2 5 】



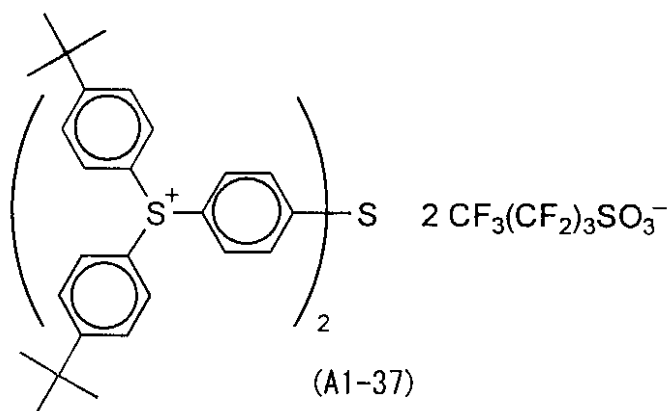
(A1-35)

10



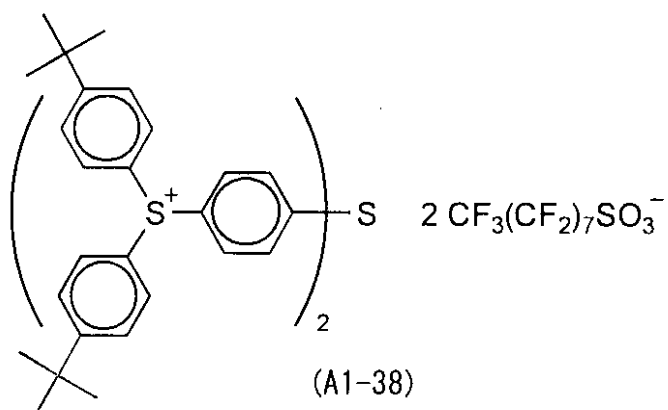
(A1-36)

20



(A1-37)

30

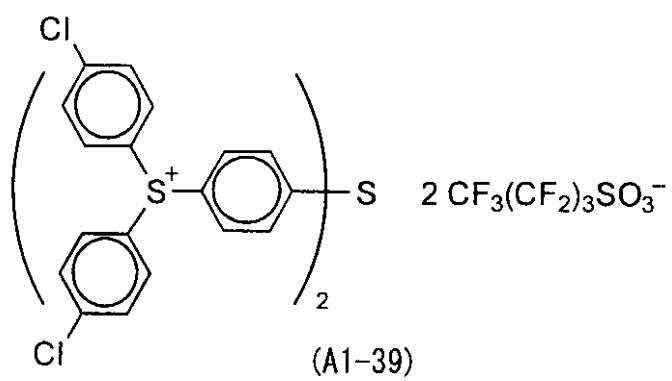


(A1-38)

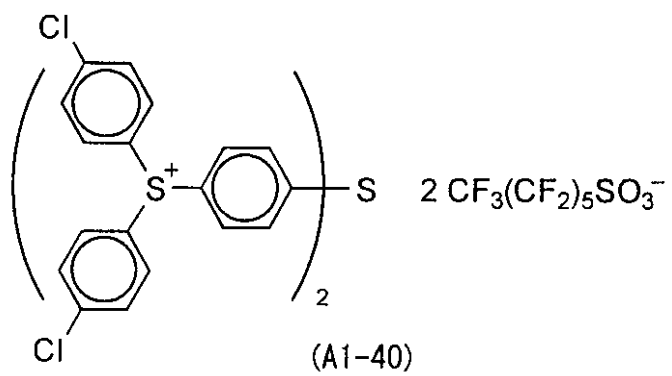
40

【 0 0 7 6 】

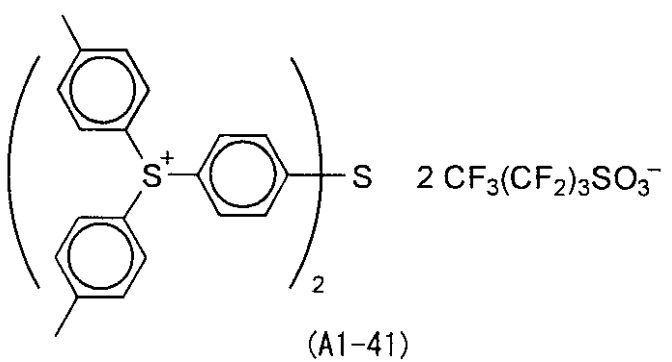
【 化 2 6 】



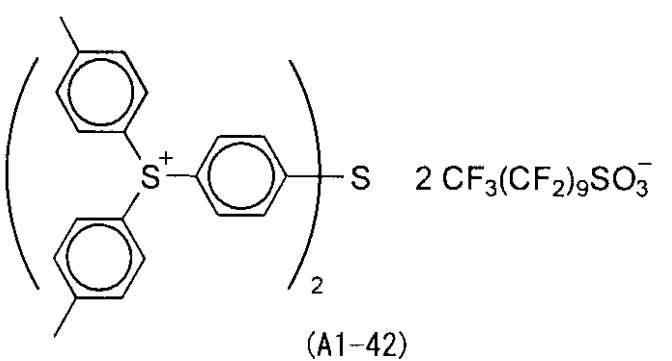
10



20



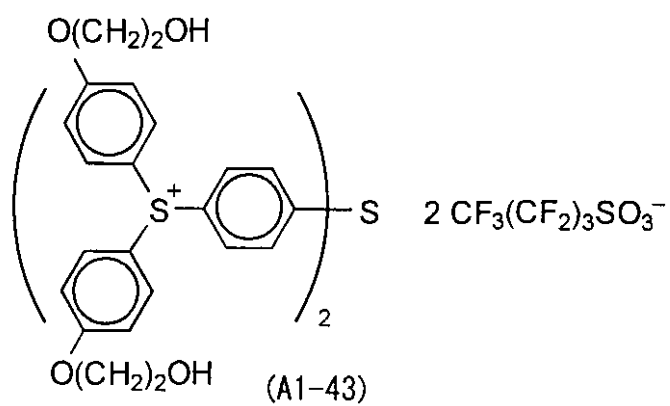
30



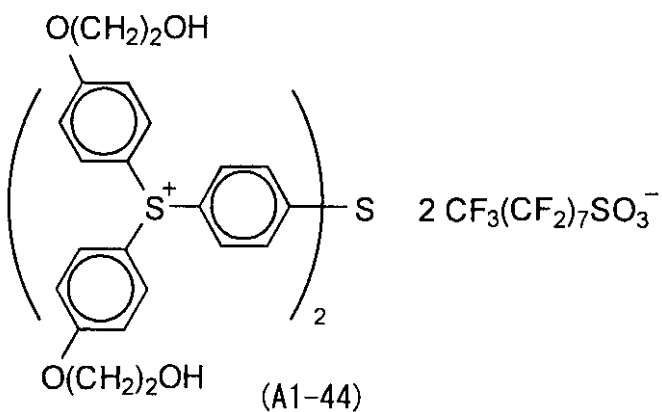
40

【 0 0 7 7 】

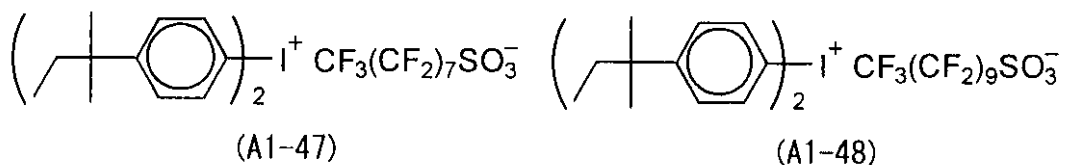
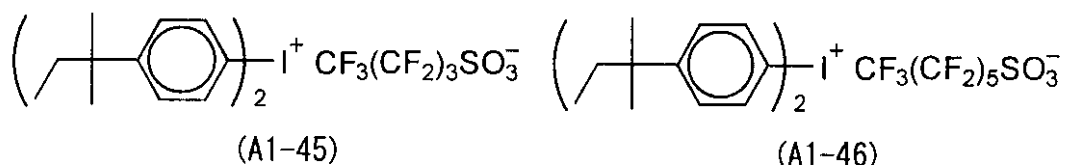
【 化 2 7 】



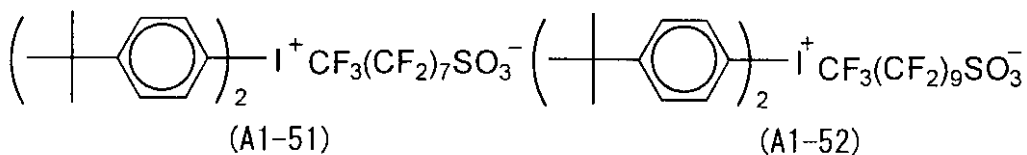
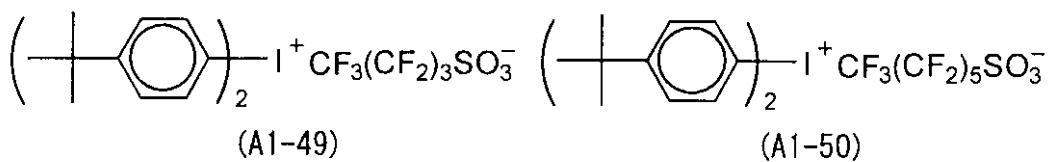
10



20



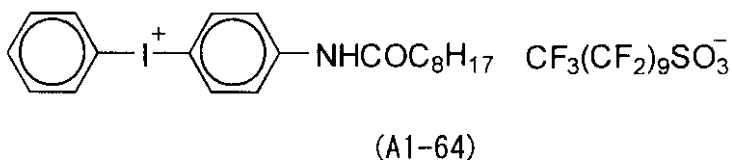
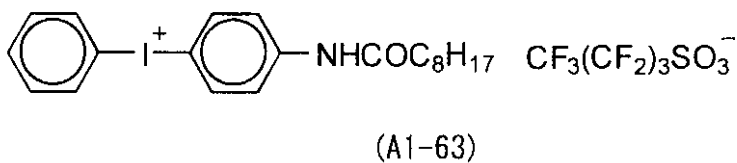
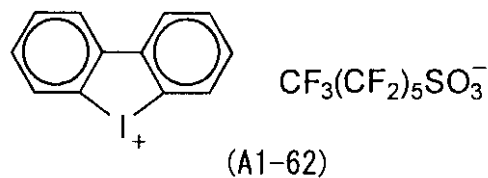
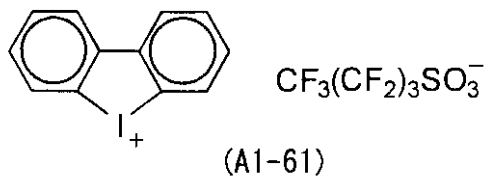
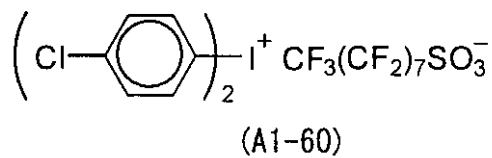
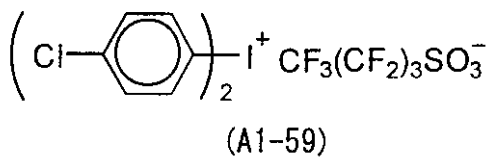
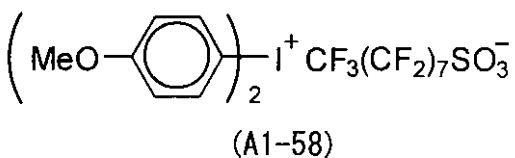
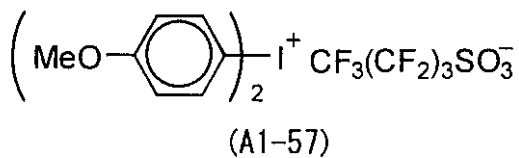
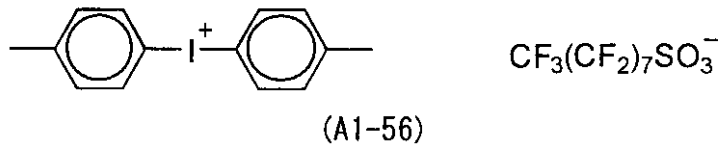
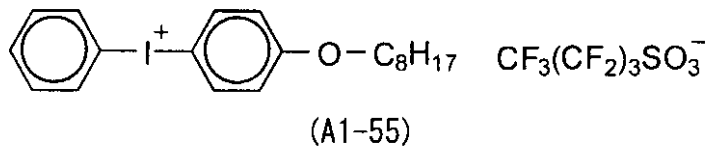
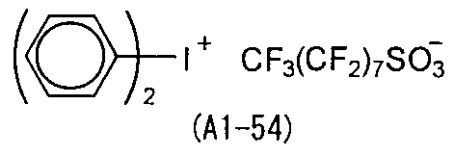
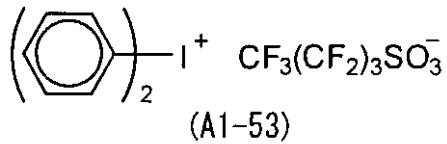
30



40

【 0 0 7 8 】

【 化 2 8 】



【 0 0 7 9 】

更に以下の酸発生剤も好ましく使用できる。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式 (P A G 1) で表されるオキサゾール誘導体又は一般式 (P A G 2) で表される S - トリアジン誘導体。

【 0 0 8 0 】

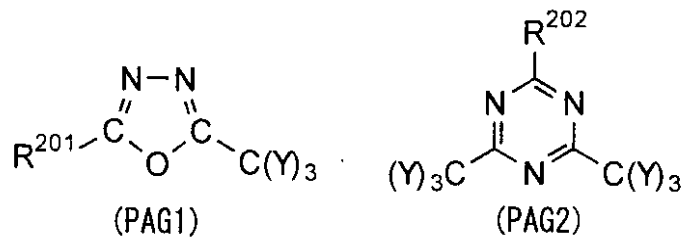
【 化 2 9 】

10

20

30

40



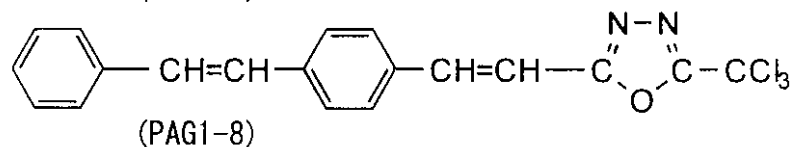
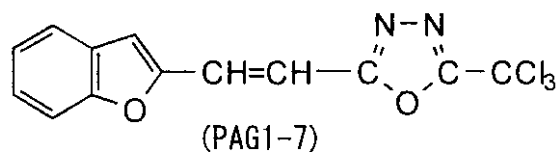
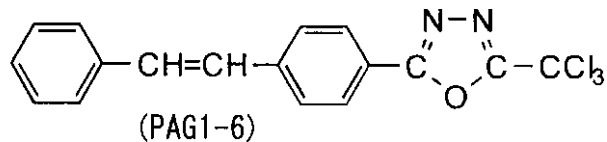
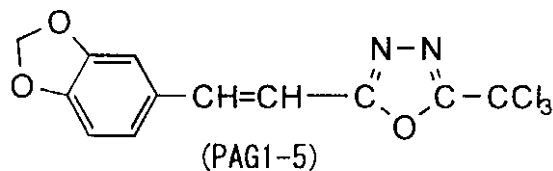
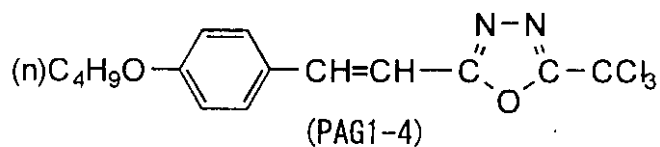
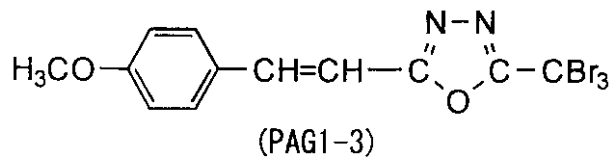
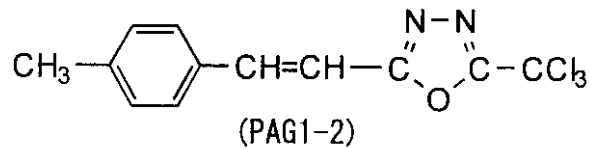
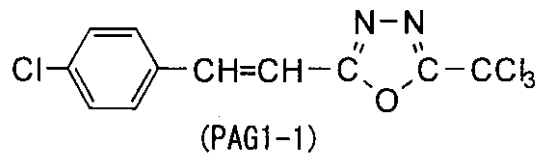
【0081】

式中、 R^{201} は、置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-\text{C}(\text{Y})_3$ を示す。Yは、塩素原子又は臭素原子を示す。

具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

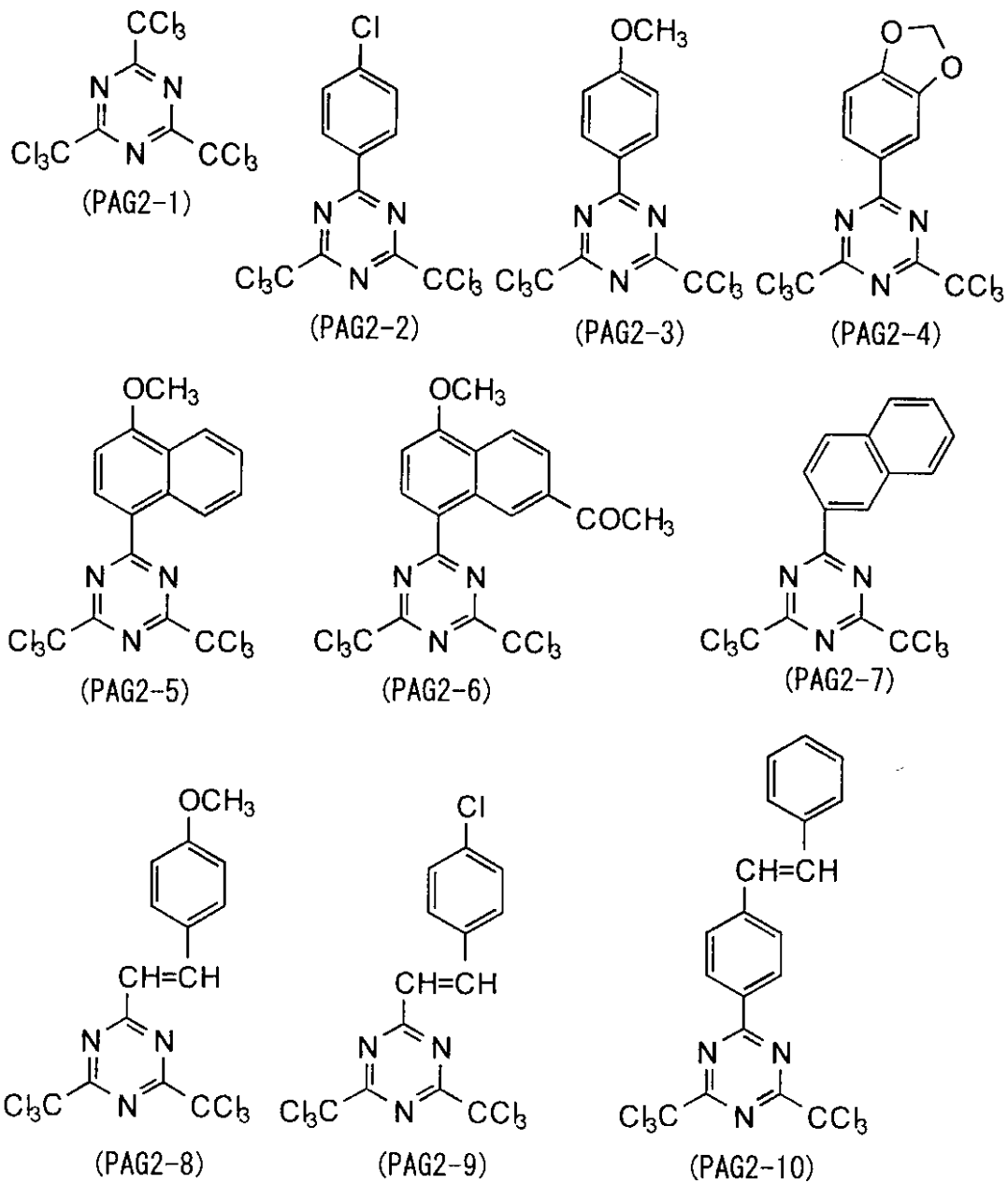
【0082】

【化30】



【0083】

【化31】

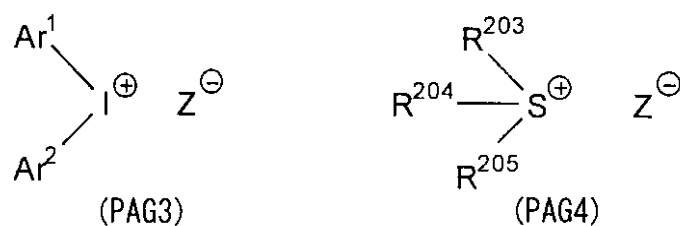


【0084】

(2) 下記的一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、又は一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩。

【0085】

【化32】



【0086】

ここで式中、 $A r^1$ 、 $A r^2$ は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

Z^- は、対アニオンを示し、例えば $B F_4^-$ 、 $A s F_6^-$ 、 $P F_6^-$ 、 $S b F_6^-$ 、 $S i F_6^{2-}$ 、 $C l O_4^-$ 、 $C F_3 S O_3^-$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0087】

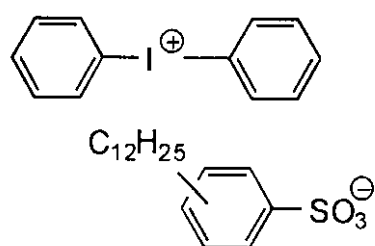
また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つ及び $A r^1$ 、 $A r^2$ はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

10

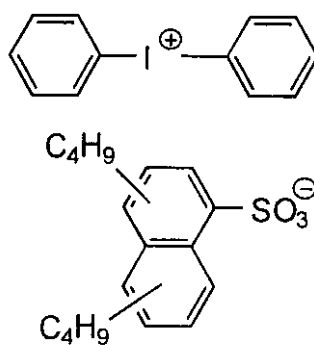
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0088】

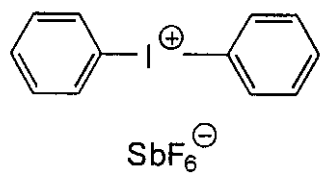
【化33】



(PAG3-1)



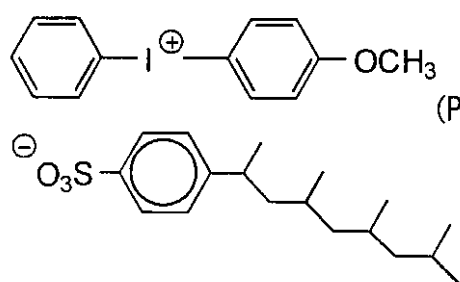
(PAG3-2)



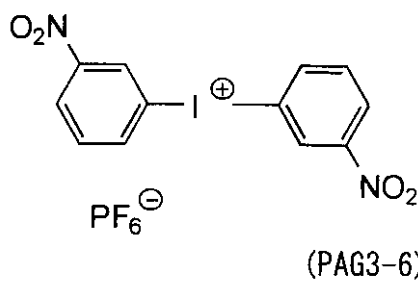
(PAG3-3)



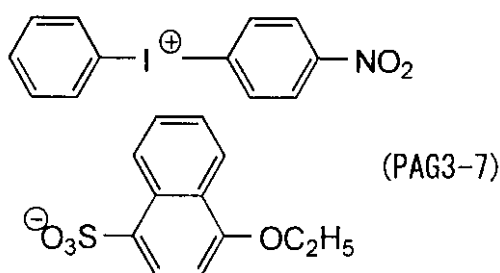
(PAG3-4)



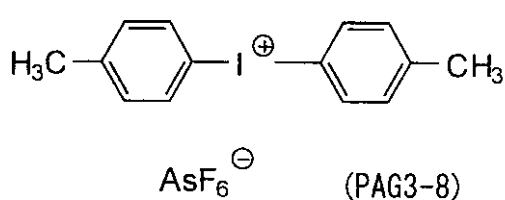
(PAG3-5)



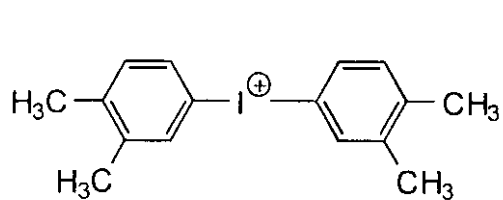
(PAG3-6)



(PAG3-7)



(PAG3-8)



(PAG3-9)

【 0 0 8 9 】

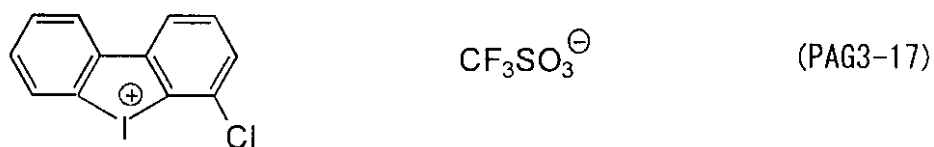
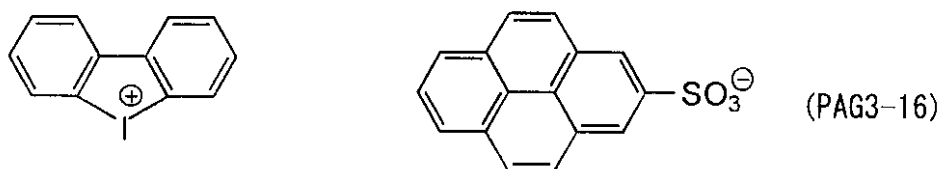
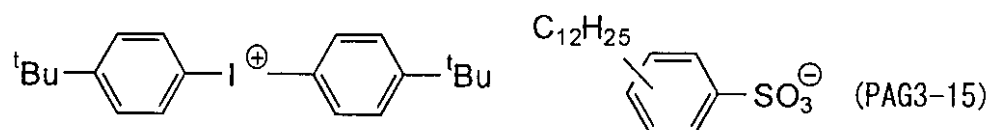
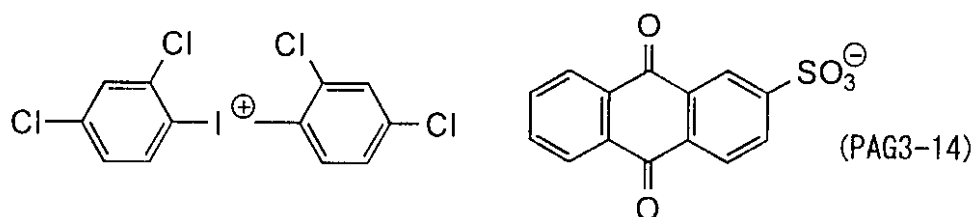
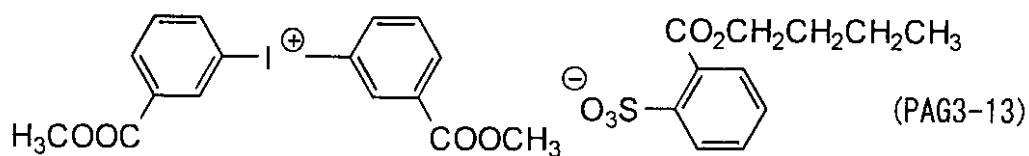
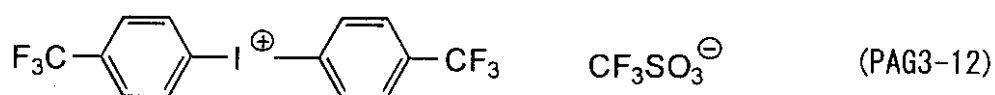
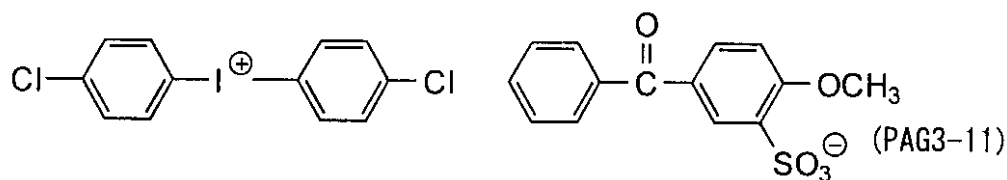
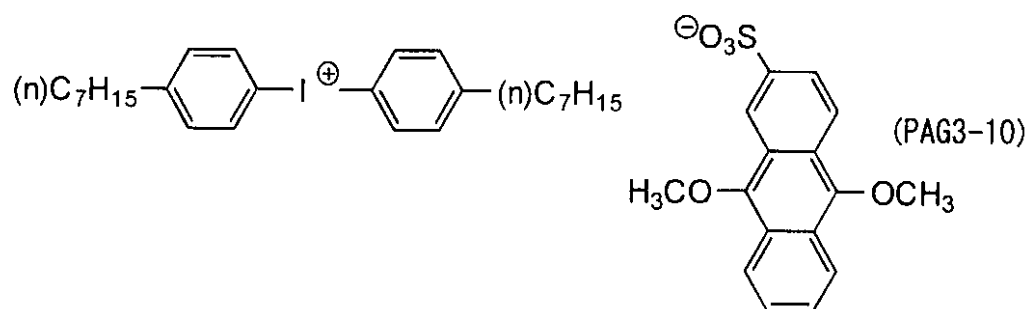
【 化 3 4 】

10

20

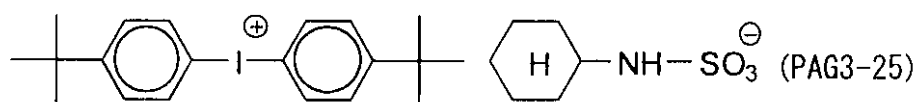
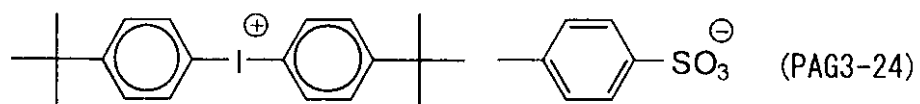
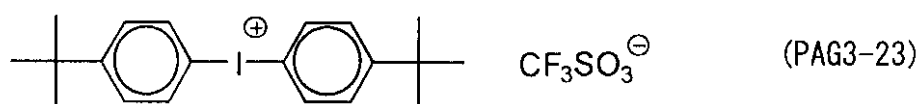
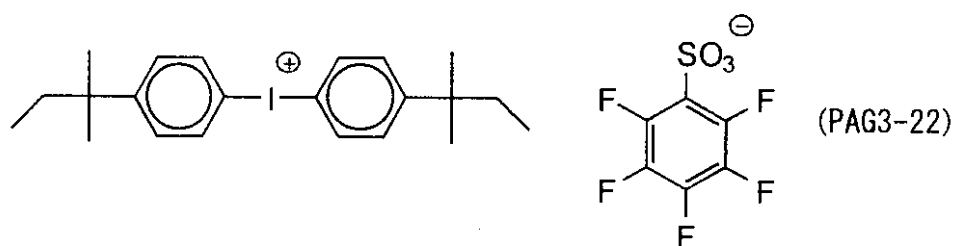
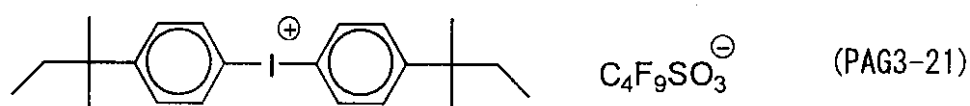
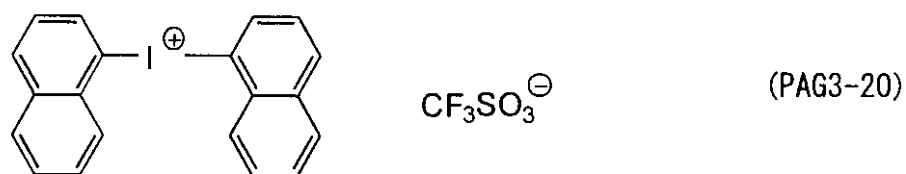
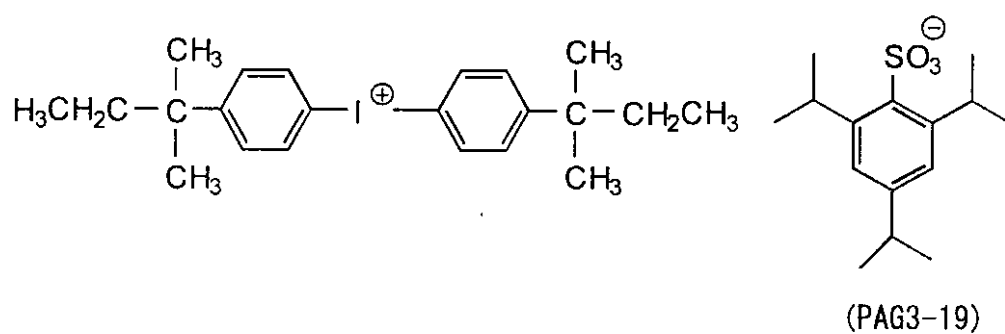
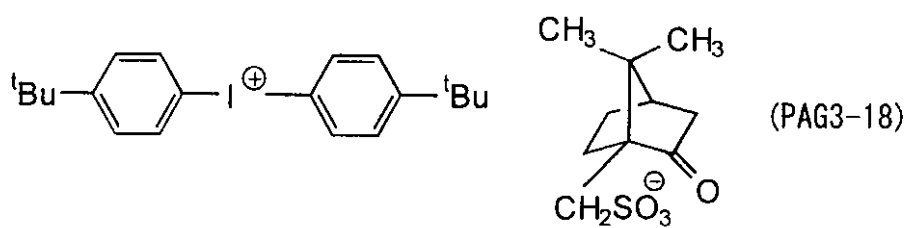
30

40



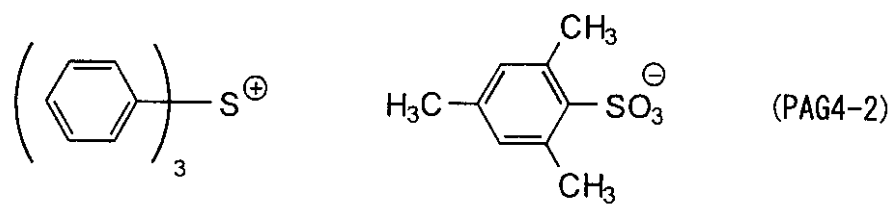
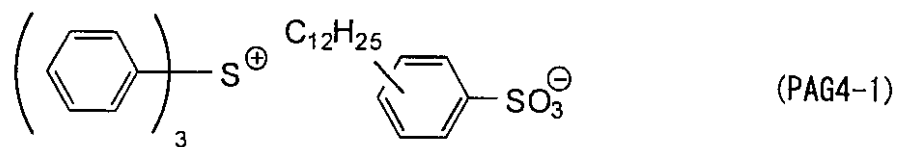
【 0 0 9 0 】

【 化 3 5 】

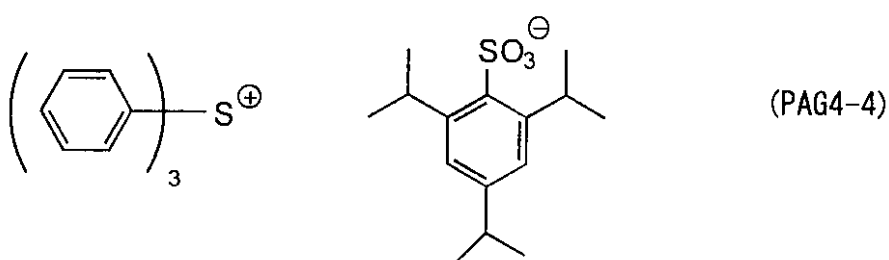
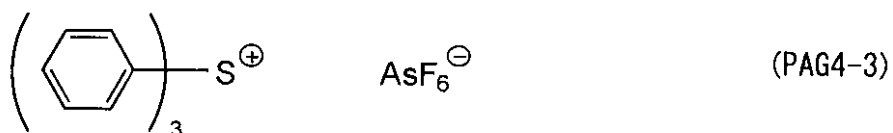


【 0 0 9 1 】

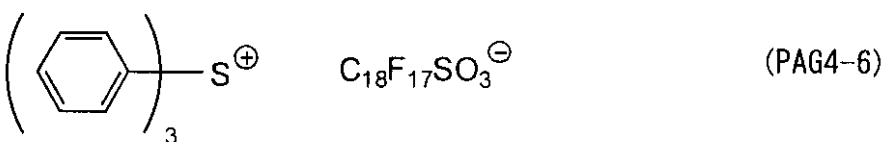
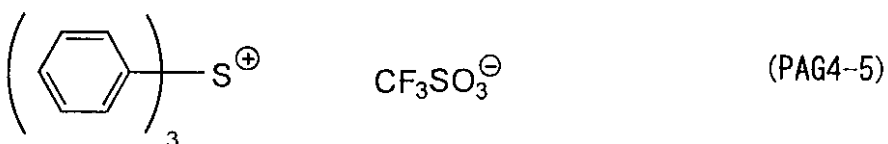
【 化 3 6 】



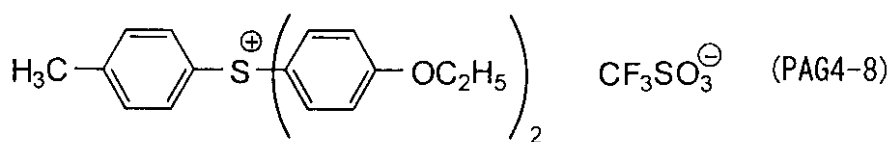
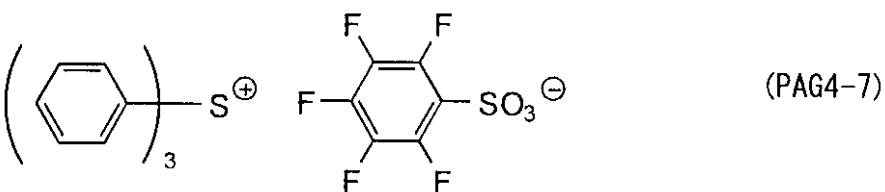
10



20



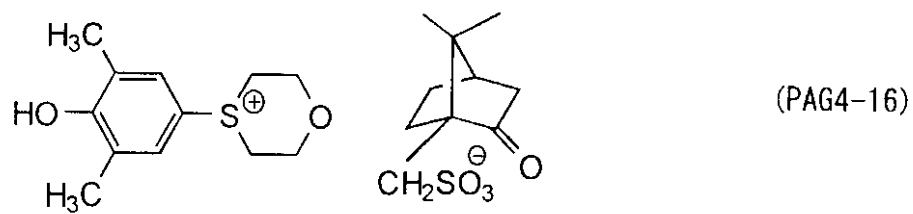
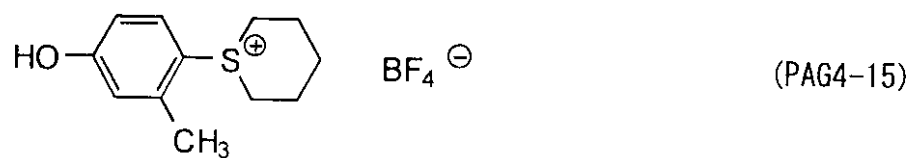
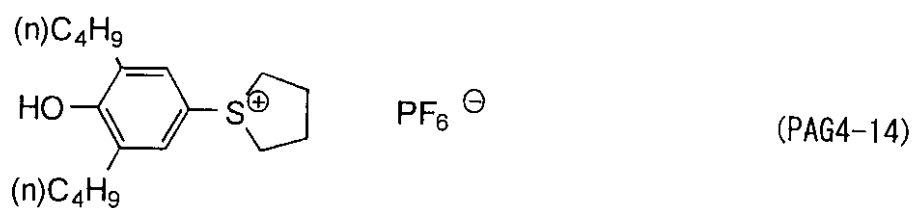
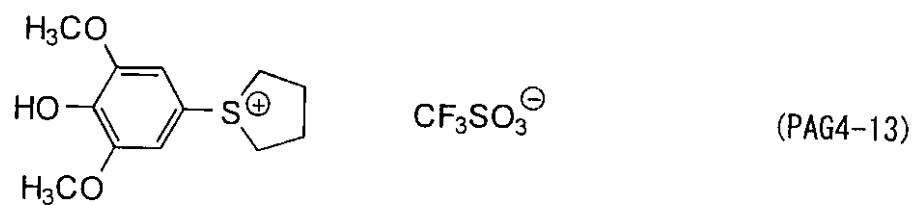
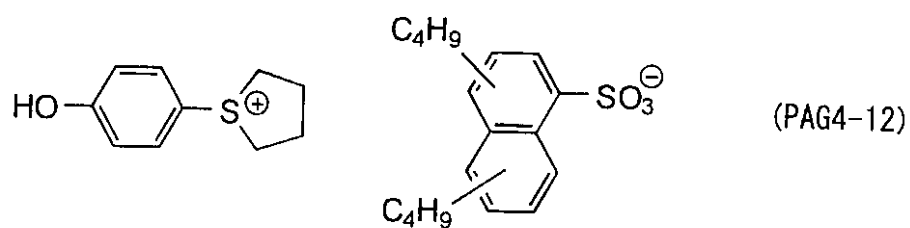
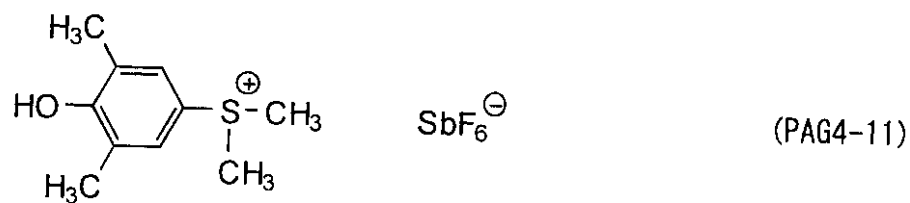
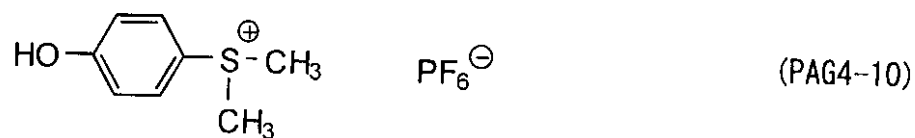
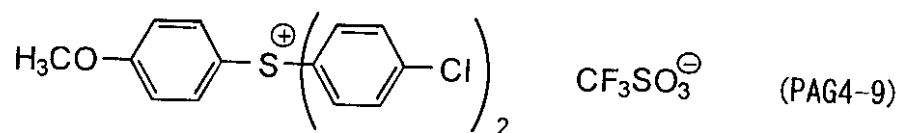
30



40

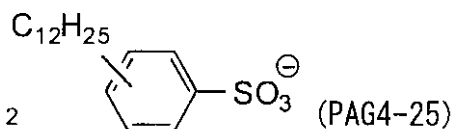
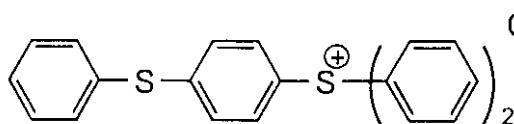
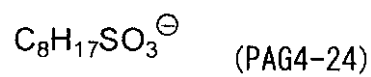
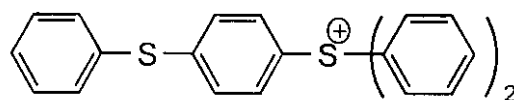
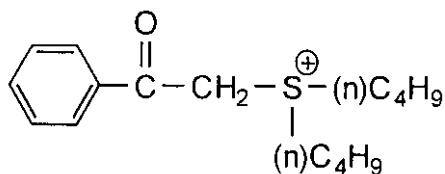
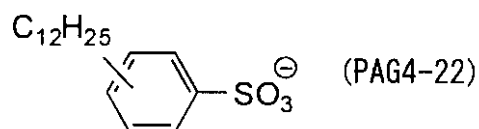
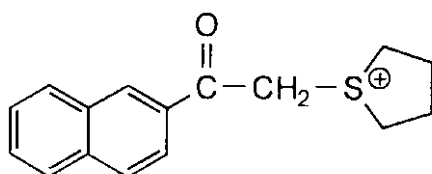
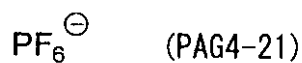
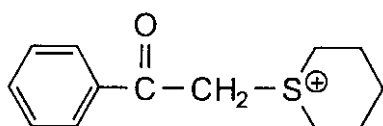
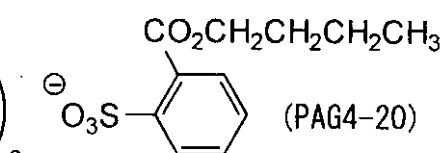
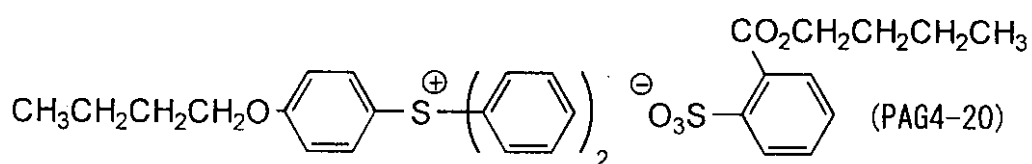
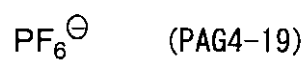
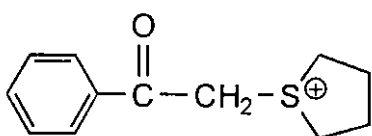
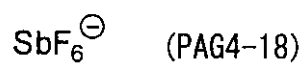
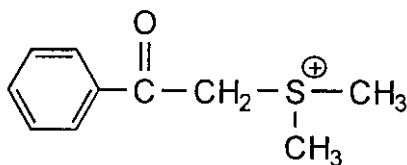
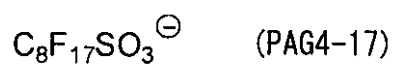
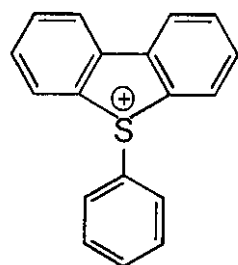
【 0 0 9 2 】

【 化 3 7 】



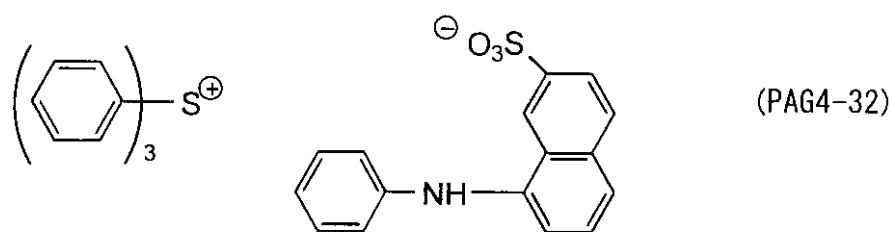
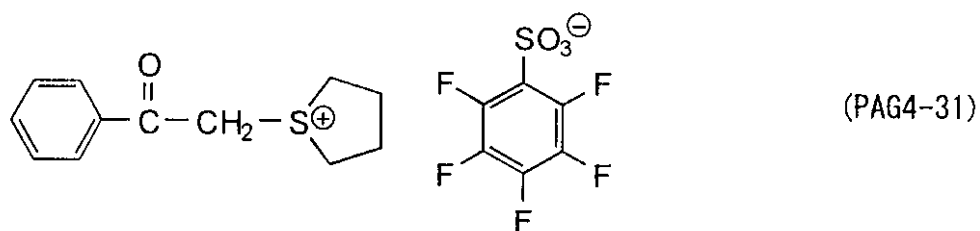
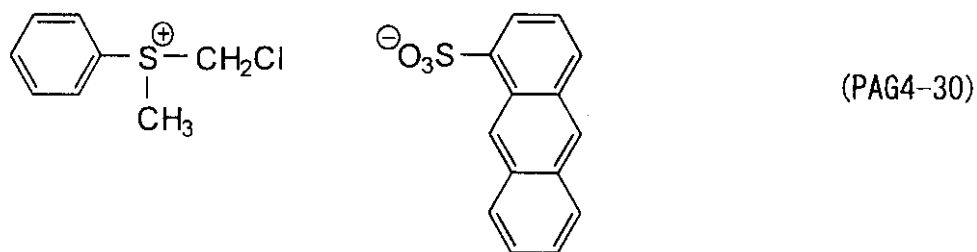
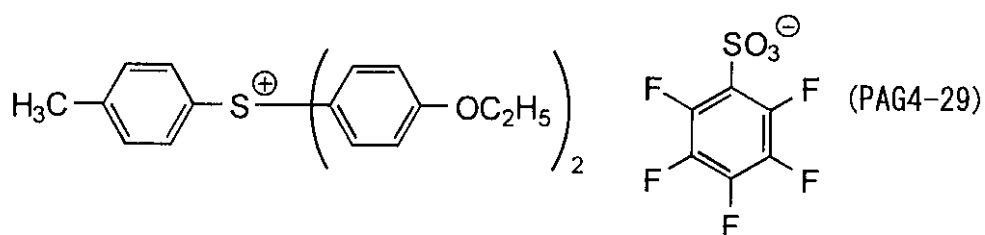
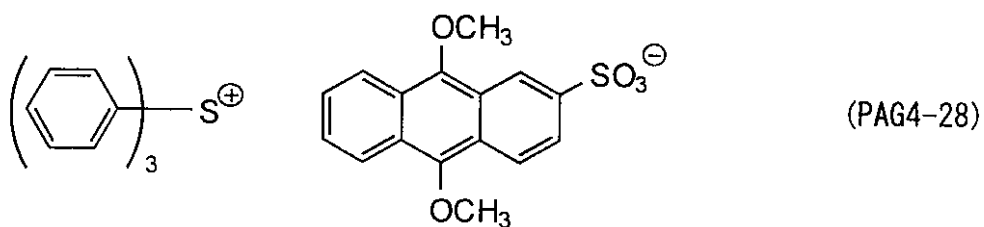
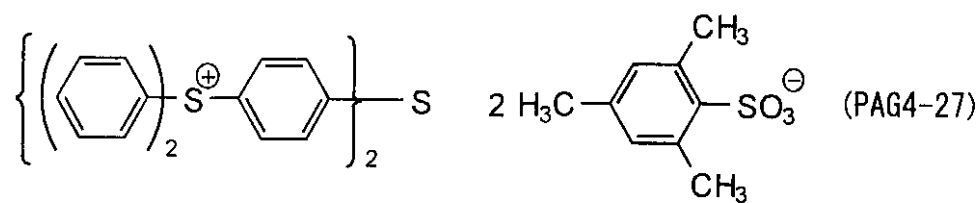
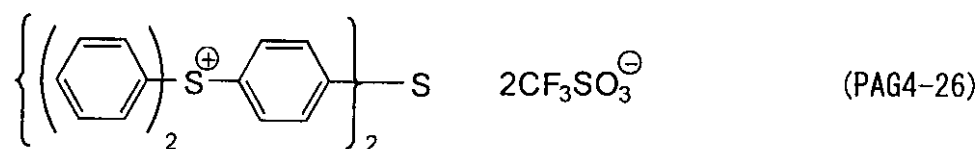
【 0 0 9 3 】

【 化 3 8 】



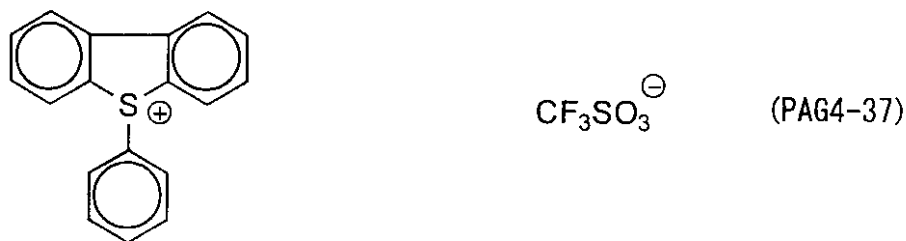
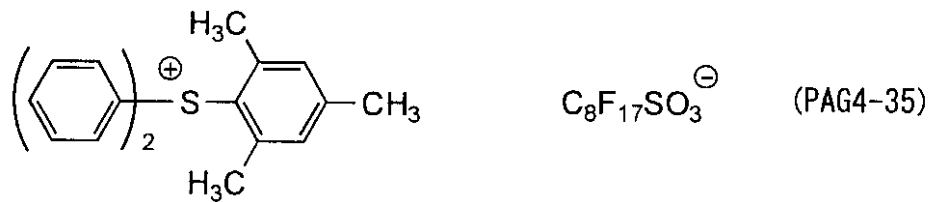
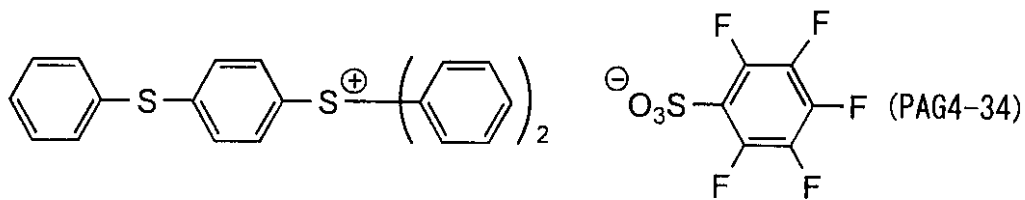
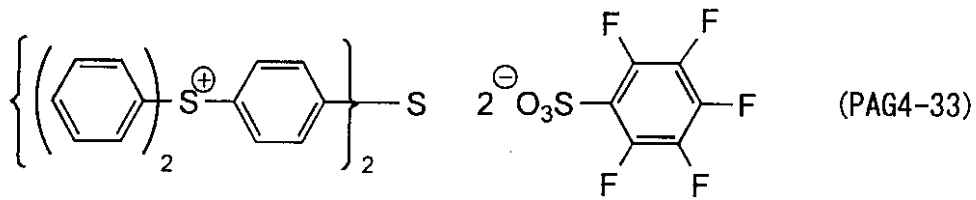
【0094】

【化39】



【 0 0 9 5 】

【 化 4 0 】



【0096】

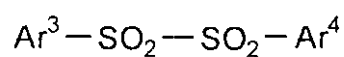
一般式（PAG3）、（PAG4）で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0097】

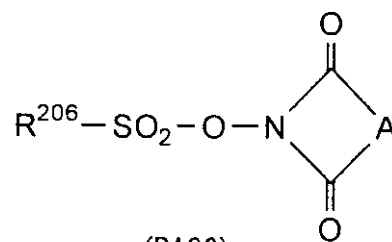
（3）下記一般式（PAG5）で表されるジスルホン誘導体又は一般式（PAG6）で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0098】

【化41】



(PAG5)



(PAG6)

10

20

30

40

50

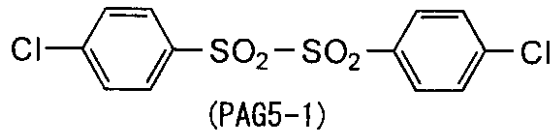
【0099】

式中、 Ar^3 、 Ar^4 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。 A は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

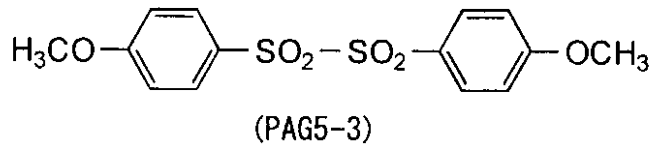
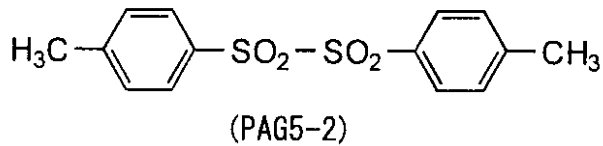
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0100】

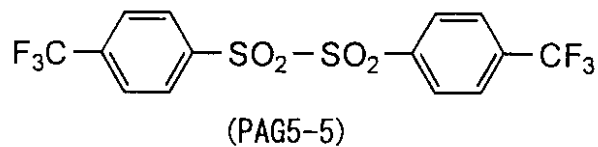
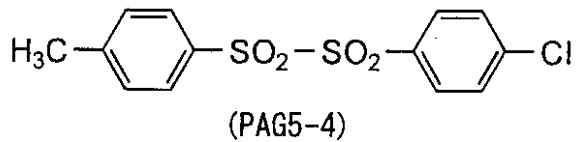
【化42】



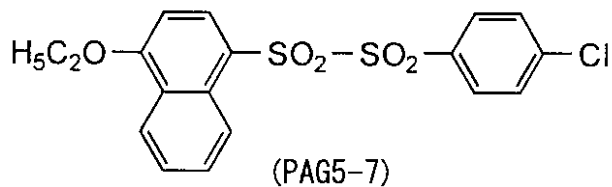
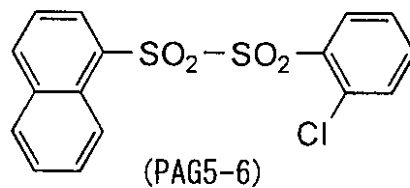
10



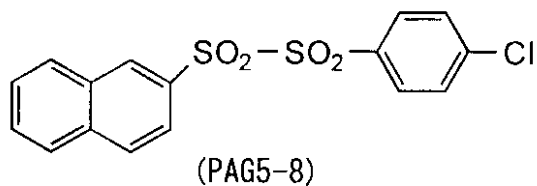
20



30



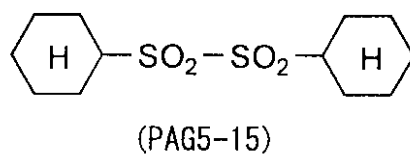
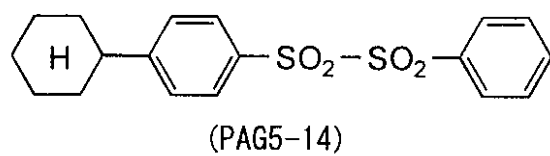
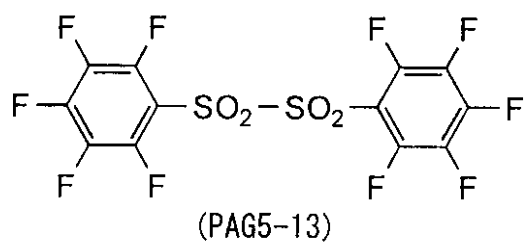
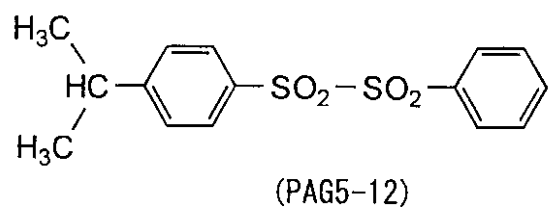
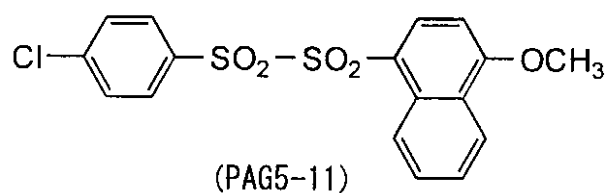
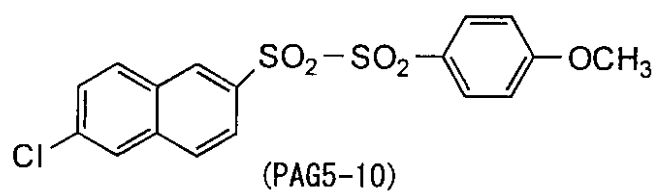
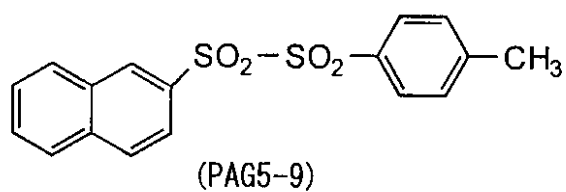
40



【0101】

50

【化 4 3】



【 0 1 0 2 】

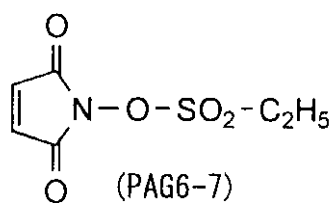
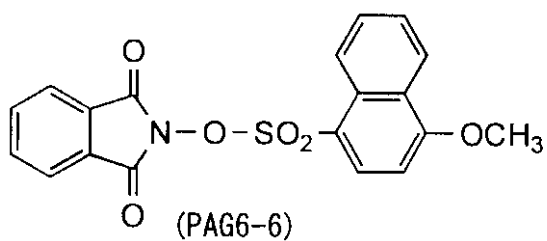
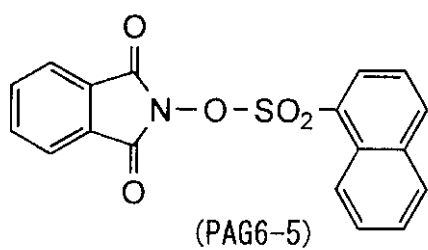
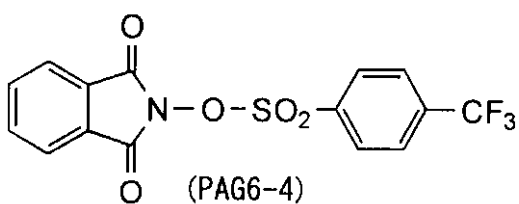
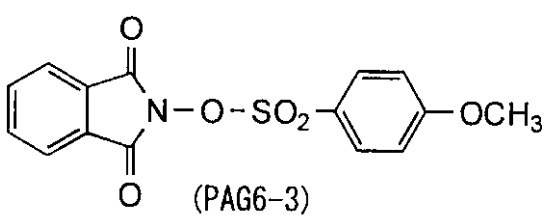
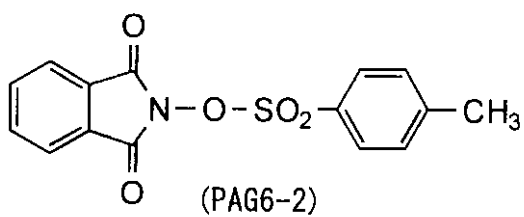
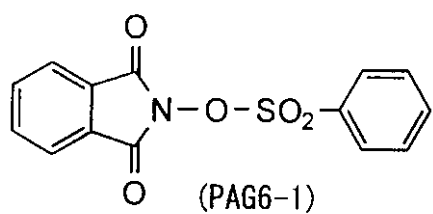
【化 4 4】

10

20

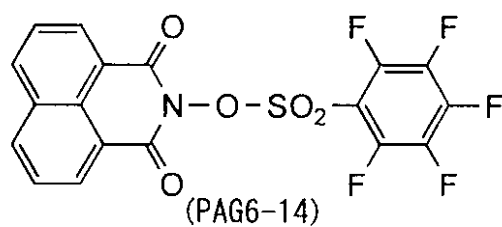
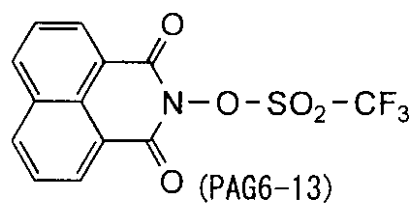
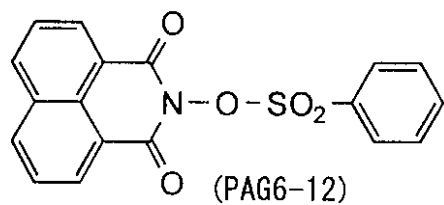
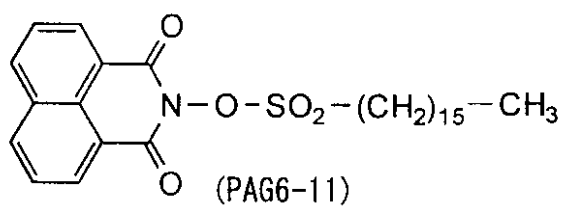
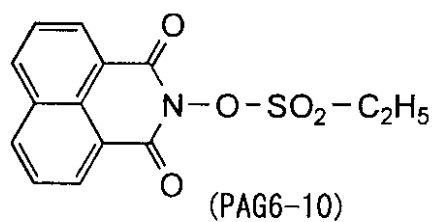
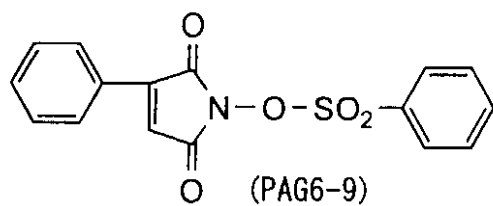
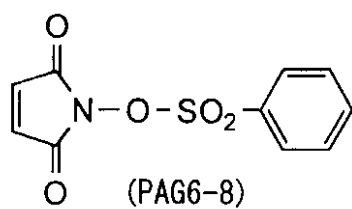
30

40



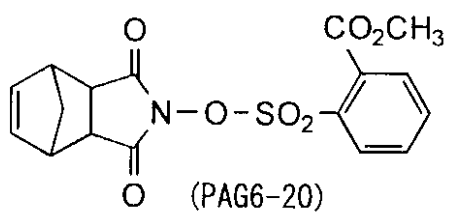
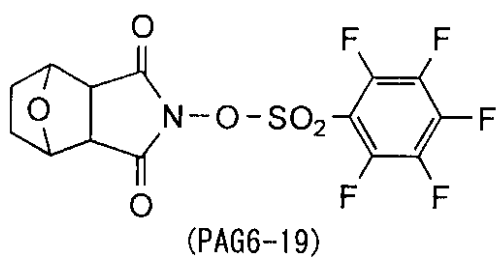
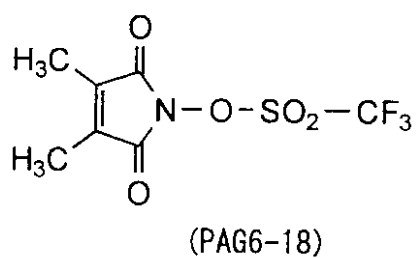
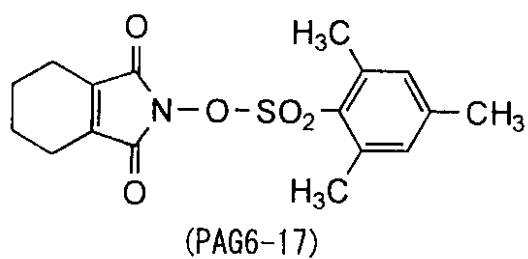
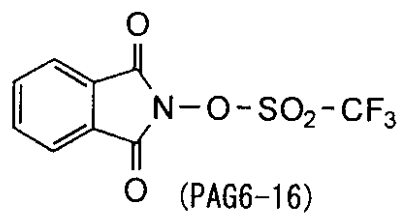
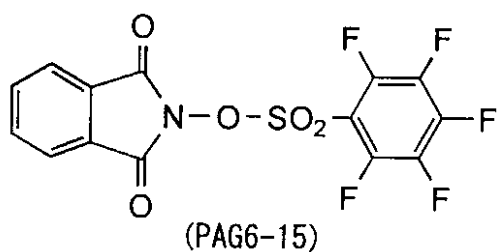
【 0 1 0 3 】

【 化 4 5 】



【 0 1 0 4 】

【 化 4 6 】

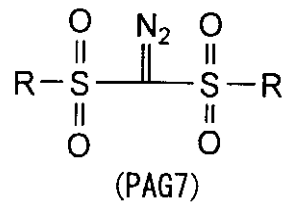


【 0 1 0 5 】

(4) 下記一般式 (PAG7) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【 0 1 0 6 】

【 化 4 7 】



【0107】

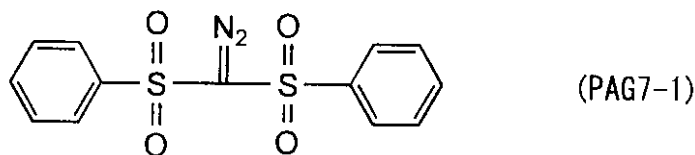
ここでRは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

10

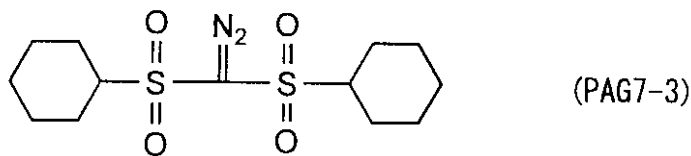
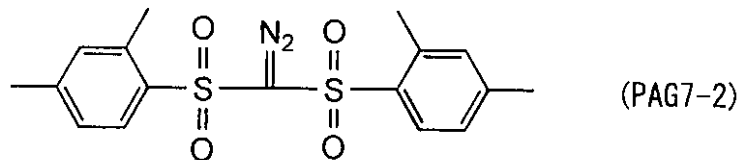
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0108】

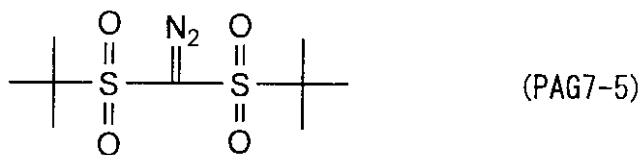
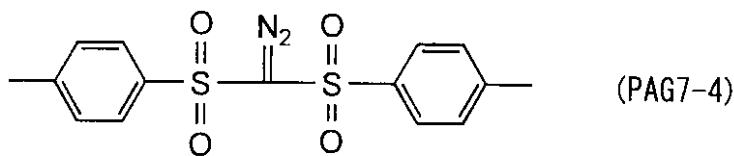
【化48】



20



30



40

【0109】

これらの酸発生剤の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常0.001～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01～20重量%、更に好ましくは0.1～5重量%の範囲で使用される。酸発生剤の添加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が40重量%より多いとプロファイルの悪化や、プロセス（特にベーク）マージンが狭くなり好ましくない。

【0110】

その他の電子線またはX線により酸を発生する化合物としては、カチオン重合の光開始剤

50

、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0111】

たとえば S.I.Schlesinger, *Photogr.Sci.Eng.*, 18,387(1974)、T.S.Bal et al, *Polymer*, 21, 423(1980) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055 号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al, *Macromolecules*, 17,2468(1984)、C.S.Wen et al, *Teh,Proc.Conf Rad.Curing ASIA*,p478 Tokyo,Oct(1988) 、米国特許第4,069,055 号、同4,069,056 号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6),1307(1977) 、*Chem.&Eng.News*, Nov.28,p31(1988) 、欧州特許第104,143 号、同第339,049 号、同第410,201 号、特開平2-150,848 号、特開平2-296,514 号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al, *Polymer J.* 17,73(1985) 、J.V.Crivello et al, *J.Org.Chem.*, 43,3055(1978) 、W.R.Watt et al, *J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed.*, 22,1789(1984) 、J.V.Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14,279(1985)、J.V.Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5),1141(1981) 、J.V.Crivello et al, *J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed.*, 17,2877(1979)、欧州特許第370,693 号、同161,811 号、同410,201 号、同339,049 号、同233,567 号、同297,443 号、同297,442 号、米国特許第3,902,114 号、同第4,933,377 号、同4,760,013 号、同4,734,444 号、同2,833,827 号、獨国特許第2,904,626 号、同3,604,580 号、同3,604,581 号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al, *Macromolecules*, 10 (6),1307(1977) 、J.V.Crivello et al, *J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed.*, 17,1047(1979) 等に記載のセレノニウム塩、C.S.Wen et al, *Teh,Proc.Conf.Rad.Curing ASIA*,p478 Tokyo,Oct(1988) 等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国 特許第3,905,815 号、特公昭46-4605 号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736 号、特開昭61-169835 号、特開昭61-169837 号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401 号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339 号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier et al, *J.Rad.Curing*, 13(4),26(1986)、T.P.Gill et al, *Inorg.Chem.*, 19,3007(1980)、D.Astruc, *Acc.Chem.Res.*, 19(12),377(1986) 、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化物、S.Hayase et al, *J.Polymer Sci.*, 25,753(1987)、 E.Reichmanis et al, *J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed.*, 23,1(1985)、 Q.Q.Zhu et al, *J.Photochem.*, 36,85,39,317(1987)、 B.Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24)2205(1973)、D.H.R.Barton et al, *J.Chem Soc.*, 3571(1965)、 P.M.Collins et al, *J.Chem.Soc., Perkin I*, 1695(1975)、 M.Rudinstein et al, *Tetrahedron Lett.*, (17),1445(1975)、 J.W.Walker et al, *J.Am.Chem.Soc.*, 110,7170(1988)、 S.C.Busman et al, *J.Imaging Technol.*, 11(4),191(1985)、 H.M.Houlihan et al, *Macromolecules*, 21,2001(1988)、P.M.Collins et al, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, 532(1972) 、S.Hayase et al, *Macromolecules*, 18,1799(1985)、 E.Reichmanis et al, *J.Electrochem. Soc., Solid State Sci.Technol.*, 130(6)、 F.M.Houlihan et al, *Macromolecules*, 21,2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083 号、同156,535 号、同271,851 号、同0,388,343 号、 米国特許第3,901,710 号、同4,181,531 号、特開昭60-198538 号、特開昭53-133022 号等に記載のオーニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TUNOOKA et al, *Polymer Preprints Japan*, 35(8)、G.Berner et al, *J.Rad.Curing*, 13(4)、 W.J.Mijs et al, *Coating Technol.*, 55(697),45(1983),Akzo 、 H.Adachi et al, *Polymer Preprints, Japan*, 37(3) 、欧州特許第0199,672号、同84515 号、同044,115 号、同618,564 号、同0101,122号、米国特許第4,371,605 号、同4,431,774 号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544 号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0112】

また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M.E.Woodhouse et al, *J.Am.Chem.Soc.*, 104,5586(1982) 、S.P.Pappas et al, *J.Imaging Sci.*, 30(5),218(1986) 、S.Kondo et al, *Makromol.Chem., Rapid*

Commun., 9, 625 (1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163 (1972)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845 (1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0113】

さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0114】

(4) 本発明の組成物に使用されるその他の成分

本発明のネガ型レジスト組成物には必要に応じて、更に有機塩基性化合物、染料、界面活性剤などを含有させることができる。

【0115】

(4) - 1 染料

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー # 101、オイルイエロー # 103、オイルピンク # 312、オイルグリーン BG、オイルブルー BOS、オイルブルー # 603、オイルブラック BY、オイルブラック BS、オイルブラック T-505 (以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット (CI 42555)、メチルバイオレット (CI 42535)、ローダミン B (CI 45170 B)、マラカイトグリーン (CI 42000)、メチレンブルー (CI 52015) 等を挙げることができる。

【0116】

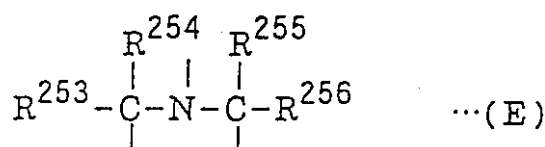
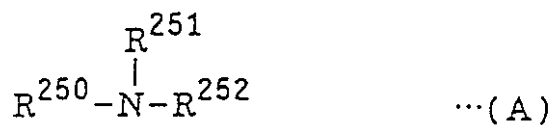
(4) - 2 有機塩基性化合物

本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。

好ましい化学的環境として、下記式 (A) ~ (E) の構造を挙げることができる。

【0117】

【化49】



10

20

30

40

50

【0118】

ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数 1～6 個のアルキル基、炭素数 1～6 個のアミノアルキル基、炭素数 1～6 個のヒドロキシアルキル基又は炭素数 6～20 個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、 R^{251} と R^{252} は、互いに結合して環を形成してもよい。

R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、同一でも異なってもよく、炭素数 1～6 個のアルキル基を表す。

【0119】

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を 2 個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

10

【0120】

好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

20

【0121】

特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

30

【0122】

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは 2 種以上一緒に用いられる。電子線または X 線により酸を発生する化合物と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、

40

(電子線または X 線により酸を発生する化合物) / (有機塩基性化合物) (モル比) = 2.5 ~ 300

であることが好ましい。該モル比が 2.5 未満では低感度となり、解像力が低下する場合があります。また、300 を越えると照射後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合があります。(電子線または X 線により酸を発生する化合物) / (有機塩基性化合物) (モル比) は、好ましくは 5.0 ~ 200、更に好ましくは 7.0 ~ 150 である。

【0123】

50

(4) - 3 溶剤類

本発明のネガ型レジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。特に好ましい溶媒は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノメチルエーテルの混合溶媒である。

【0124】

(4) - 4 界面活性剤類

本発明のネガ型レジスト組成物には、好ましくはフッ素系及び／又はシリコン含有界面活性剤を含有することができる。

本発明のネガ型レジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

本発明のネガ型レジスト組成物が上記成分とともに上記界面活性剤とを含有することにより、パターン線の線幅が一層細い時に特に有効であり、現像欠陥が一層改良される。

これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0125】

上記界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%~2重量%、好ましくは0.01重量%~1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

上記の他に使用することのできる界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

これらの他の界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0126】

精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板（例：シリコン／二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等）上に、本発明のネガ型レジスト組成物を塗布し、次に電子線またはX線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0127】

本発明のネガ型レジスト組成物に適用する現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0128】

これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

【0129】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

(1) アルカリ可溶性樹脂の合成

(1-1) 3, 5-ジメトキシ-4-ヒドロキシスチレン14.8g (0.1mol)、4-*t*-ブトキシスチレン158.7g (0.9mol)を乾燥THFに溶解し、窒素気流下70℃に加熱し、和光純薬製アゾ系ラジカル開始剤V-601を前記モノマー総モル数の2%加えた。8時間反応させた後、反応液をTHFで希釈し、ヘキサン中で沈殿させ、精製してポリマーを取り出した。常法により酸で分解して(C-2)を得た。GPC測定により、重量平均分子量(Mw)、分子量分散度(Mw/Mn)を決定した。

(1-2) 上記と同様の方法、及び、保護したモノマー（例：4-ベンジルオキシスチレン）を用いてBF₃・EtO₂によるカチオン重合とを使い分けて(C-4)～(C-19)を合成した。

(1-3) 3, 5-ジメトキシ-4-ヒドロキシスチレン1.48g (0.01mol)、4-*t*-ブトキシスチレン15.9g (0.09mol)を乾燥THFに溶解し、封管中-78℃で1mmolの*s*-ブチルリチウムを用い、ガラスシールを破って反応を開始させた。大量のヘキサン中に沈殿させ粉体を集めて精製した。定法により酸で処理して(C-3)を得た。

【0130】

(2) 架橋剤の合成

(2-1) 架橋剤[HM-0]の合成

p-アミノフェノール(1mol)、酢酸ナトリウム(1mol)をアセトン(1リットル)と共にフラスコに入れ、イソ酪酸クロリド(1mol)を氷冷下、滴下する。5時間後、氷水中に投入して結晶析出させ、結晶をろ取し、HM-0-Xを収率80%で得た。このHM-0-X(0.8mol)とKOH(0.8mol)、水500ml、37%ホルマリン水溶液(4.8mol)をフラスコに入れ、50℃で5時間加熱後酢酸で中和し、溶媒を減圧濃縮、得られた油状物を酢酸エチル/メタノール=1/1に溶解し、SiO

10

20

30

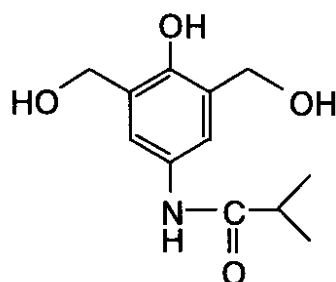
40

50

2カラムロマトグラフィーにより分離し、目的物HM-0 ($L_1 = L_2 = \text{CH}_2\text{OH}$) を無色結晶として、全収率50%で得た。

【0131】

【化50】



[HM-0]

10

【0132】

(2-2) 架橋剤〔HM-1〕の合成

1-〔 α -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル〕-4-〔 α , α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル〕ベンゼン20g(本州化学工業(株)製TriSPA)を10%水酸化カリウム水溶液に加え、攪拌、溶解した。次にこの溶液を攪拌しながら、37%ホルマリン水溶液60mlを室温下で1時間かけて徐々に加えた。さらに室温下で6時間攪拌した後、希硫酸水溶液に投入した。析出物をろ過し、十分水洗した後、メタノール30mlより再結晶することにより、ヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体〔HM-1〕の白色粉末20gを得た。純度は92%であった(液体クロマトグラフィー法)。

20

【0133】

(2-3) 架橋剤〔MM-1〕の合成

上記合成例で得られたヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体〔HM-1〕20gを1リットルのメタノールに加え、加熱攪拌し、溶解した。次に、この溶液に濃硫酸1mlを加え、12時間加熱還流した。反応終了後、反応液を冷却し、炭酸カリウム2gを加えた。この混合物を十分濃縮した後、酢酸エチル300mlを加えた。この溶液を水洗した後、濃縮乾固させることにより、メトキシメチル基を有するフェノール誘導体〔MM-1〕の白色固体22gを得た。純度は90%であった(液体クロマトグラフィー法)。

30

その他、B-2等も同様に合成した。

【0134】

(1) レジストの調製と塗設

表1に示す各成分を以下の添加量で溶剤総量18.0gに溶解し、レジスト組成物の溶液を調製した。表1において各成分について複数使用の場合の比は重量比である。

アルカリ可溶性樹脂(C)	2.0g
酸発生剤(A)の総量	0.20g
架橋剤(B)の総量	0.35g
塩基性化合物(D)	0.0080g
界面活性剤の総量	0.0040g

40

各試料溶液を0.1 μm のフィルターで濾過したのち、スピンコーターを利用して、シリコンウェハー上に塗布し、120℃、90秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚0.3 μm のレジスト膜を得た。

【0135】

【表1】

表 1

	(C) 樹脂 成分	(B) 架橋剤	(A) 酸発生剤	溶剤	(D) 塩基性 化合物	界面 活性 剤
実施例 1	C-1	B-2	Al-5/PAG7-3 =8/2	S1/S3/S8 =80/20/5	(4)	W1/W2 =2/1
実施例 2	C-2	B-2/MM-1 =1/2	Al-14/PAG7-3 =4/6	S1/S6= 80/20	(4)	W1
実施例 3	C-3	B-17	Al-21/PAG7-3 =2/1	S1/S7= 75/25	(9)	W1/W5 =2/1
実施例 4	C-7	B-5	Al-28/PAG7-5 =1/1	S1/S6/S10 =65/20/15	(1)	W1
実施例 5	C-10	MM-1	Al-5	S1/S9= 90/10	(2)	W1
実施例 6	C-16	B-3	Al-1	S1/S11= 80/20	(6)	W2
実施例 7	C-4	B-1	Al-13	S1/S3/S8 =75/20/5	(9)	W1
実施例 8	C-11	B-4	Al-33	S1	(3)	W1
実施例 9	C-1	B-7	PAG7-3	S1	(7)	W3
実施例 10	C-9	MM-1	Al-7	S3	(11)	W1
実施例 11	C-18	B-11	Al-29	S1	(9)	W5
実施例 12	C-19	B-7	Al-42	S2	(8)	W3
実施例 13	C-3	MM-1	Al-45	S7	(9)	W4
実施例 14	C-5	B-2	PAG7-2	S4	(6)	W1
実施例 15	C-2	HM-0	Al-5	S8	(12)	W1
実施例 16	C-4	B-5	Al-30	S2	無し	W2
実施例 17	C-17	B-5/MM-1 =1/1	Al-33	S6	無し	W1
実施例 18	C-14	B-17	PAG7-3	S3	無し	W5
比較例 1	P-101	MM-1	Al-5	S3	(6)	W1
比較例 2	P-102	MM-1	Al-13	S5	(9)	W1
比較例 3	P-101	MM-1	Al-7	S1	(8)	W1
比較例 4	P-101	B-1	Al-14	S1	(3)	W5
比較例 5	P-101	B-17	Al-5	S5	(2)	W1
比較例 6	P-102	B-2	Al-7	S3	無し	W1
比較例 7	P-101	B-5	Al-21	S3	無し	無し
比較例 8	P-101	B-3	Al-33	S1	無し	無し

【0136】

表 1 において使用した略号は下記の内容を示す。

【0137】

10

20

30

40

<比較用アルカリ可溶性樹脂>

P-101: ポリ- (p-ヒドロキシスチレン)

Mw10,000 Mw/Mn=1.4

P-102: ノボラック樹脂

m-クレゾール/p-クレゾール=45/55 (モル比)

Mw6,500

【0138】

含窒素塩基性化合物は以下のとおりである。

- (1) 1,8-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、
- (2) 2,6-ジイソプロピルアニリン、
- (3) 4-ジメチルアミノピリジン、
- (4) 2,4,5-トリフェニルイミダゾール、
- (5) トリエチルアミン、
- (6) 1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、
- (7) 1,5-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、
- (8) ヘキサメチレンテトラミン、
- (9) CHMETU、
- (10) ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲート、
- (11) ピペラジン、
- (12) フェニルグアニジン、

【0139】

界面活性剤は以下のとおりである。

- W1: メガファックF176 (大日本インキ化学工業(株)製) (フッ素系)、
- W2: メガファックR08 (大日本インキ化学工業(株)製) (フッ素及びシリコン系)、
- W3: ポリシロキサンポリマーKP-341 (信越化学工業(株)製)、
- W4: ポリオキシエチレントリフェニルエーテル、
- W5: トロイゾルS-366 (トロイケミカル(株)製)、

【0140】

溶剤は以下のとおりである。

- S1: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、
- S2: プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、
- S3: 乳酸エチル、
- S4: 酢酸ブチル、
- S5: 2-ヘプタノン、
- S6: プロピレングリコールモノメチルエーテル、
- S7: エトキシチルプロピオネート、
- S8: γ-ブチロラクトン、
- S9: エチレンカーボネート、
- S10: プロピレンカーボネート、
- S11: シクロヘキサノン

【0141】

(2) レジストパターンの作製

このレジスト膜に電子線描画装置(加速電圧50kV)を用いて照射を行った。照射後にそれぞれ110℃の真空吸着型ホットプレートで60秒間加熱を行い、2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)水溶液で60秒間浸漬し、30秒間水でリンスして乾燥した。得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡により観察し

10

20

30

40

50

た。

また、感度は、0.20 μm ライン（ライン：スペース＝1：1）を解像する時の最小照射エネルギーを感度とし、その照射量における限界解像力（ラインとスペースが分離解像）を解像力とした。0.20 μm ライン（ライン：スペース＝1：1）が解像しないものについては限界の解像力を解像力とした。

性能評価結果を表2に示した。

【0142】

【表2】

表2

実施例	解像度 (μm)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	パターンプロファイル
1	0.080	4.5	矩形
2	0.085	6.0	矩形
3	0.080	5.0	矩形
4	0.080	5.0	矩形
5	0.070	6.5	矩形
6	0.080	5.5	矩形
7	0.080	4.5	矩形
8	0.080	5.0	矩形
9	0.080	5.5	矩形
10	0.070	6.5	矩形
11	0.080	5.0	矩形
12	0.080	5.5	矩形
13	0.070	6.5	矩形
14	0.080	6.0	矩形
15	0.085	6.0	矩形
16	0.095	3.0	矩形
17	0.090	4.0	矩形
18	0.095	3.0	矩形
比較例 1	0.13	12	ラウンドトップ
2	0.13	11	ラウンドトップ
3	0.13	11.5	ラウンドトップ
4	0.12	10.5	ラウンドトップ
5	0.12	10.5	ラウンドトップ
6	0.12	9.0	ラウンドトップ+テーパー
7	0.12	9.0	ラウンドトップ+ややテーパー
8	0.12	9.0	ラウンドトップ+テーパー

【0143】

表2の結果は、本発明の組成物が高感度、高解像力で且つ矩形なプロファイルを示し、優れた性能を有することを示している。

尚、X線照射においても同様の結果が得られた。

【0144】

これらより、本発明の電子線またはX線用ネガ型レジスト組成物は電子線またはX線リソグラフィーに好適である事がわかる。

【0145】

【発明の効果】

本発明により、感度、解像力に優れ、しかも矩形なプロファイルを有する電子線またはX線用ネガ型感光性組成物を提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 阿出川 豊

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 特開2001-174995 (JP, A)

特開平07-325401 (JP, A)

特開平07-070241 (JP, A)

特開2001-242625 (JP, A)

特開2001-142200 (JP, A)

特開2001-114825 (JP, A)

特開2001-109143 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18